

## Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

<b>Reg.-Nr.:</b>	<b>MF 110028</b>
<b>FuE-Einrichtung:</b>	<b>Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.</b>
<b>Titel:</b>	<b>Duftfreisetzende und antibakterielle bifunktionale Textilien</b>
<b>Projektlaufzeit:</b>	<b>01.06.2011 bis 31.05.2013</b>

Rudolstadt, den 29.11.2013

Name und Telefonnummer des Projektleiters: Martin Sellin Tel. +49 3672 379 218

**Thüringisches Institut für  
Textil- und Kunststoff-  
Forschung e. V.**  
Breitscheidstraße 97  
Firmenstempel  
07407 Rudolstadt-Schwarza

  
Unterschrift des Projektleiters

  
rechtsverbindliche Unterschrift

## Kurzbeschreibung zum FuE-Vorhaben

Reg.-Nr.: MF110028

Kurztitel: Duftfreisetzende und antibakterielle bifunktionale Textilien

Laufzeit: 01.06.2011 bis 31.05.2013

### Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.  
Breitscheidstr. 97  
07407 Rudolstadt

### Kurzfassung

Das Ziel dieses Vorhabens ist die Kombination von Lyocellfunktionsfasern mit antibakterieller Komponente und einer Komponente mit dauerhafter Freisetzung von Duftstoffen oder Duftölen in einem Textil. Diese Kombination bietet Vorteile weil die Entwicklung bakterieller Schlechtgerüche durch Silber verhindert wird. Somit ergibt sich für die zusätzlich eingebrachte Funktionsfaser mit gespeicherten Duftstoffen keine Verfälschung der Duftwirkung. Vor allem bei Strumpfwaren hatte sich vorher gezeigt, dass eine einfache Überdeckung von Schlechtgerüchen nicht praktikabel ist. Hinter der Zielstellung steht die Idee, dass Textilien durch diese Kombination der Funktionalitäten deutlich länger frisch wirken. Relevant sind vor allem Duftstoffe wie sie bereits in Weichspülern und Waschmitteln zum Einsatz kommen und eine breite Akzeptanz erfahren.

Die Hauptaufgabe hierbei ist die Weiterentwicklung von Lyocellfunktionsfasern zur Speicherung von lipophilen Substanzen. Es handelt sich dabei um Cellulosefasern, welche im Faserinneren Paraffin oder andere Öle eingelagert haben. Diese Paraffine oder Öle wiederum sind in der Lage unpolare Stoffe wie Duftstoffe aufzunehmen, zu speichern und langsam wieder abzugeben. Die eingelagerten Paraffine hingegen sind waschstabil und permanent in der Faser gespeichert.

### Technische Ergebnisse:

Es konnte eine Auswahl geeigneter Duftstoffe getroffen werden. Diese Duftstoffe, mit relativ geringer Flüchtigkeit, werden bereits bei der Herstellung der Lyocellfaser eingemischt und so direkt in die Faser überführt. Die verwendeten Einzelduftstoffe und Duftstoffmischungen bleiben in der Faser gespeichert und können auch nach Monaten noch wahrgenommen werden. Durch Feuchtigkeit wie beim Waschen werden sie schneller freigesetzt, so dass der Dufteindruck durch textile Wäschen abnimmt. Die Weiterverarbeitung der neuen Fasern zu Garnen und Textilien in Kombination mit antibakteriellen Garnen ist gut möglich. Nicht möglich hingegen sind die Garnfärbung und die Behandlung von textilen Flächen mit Dampf. Dadurch gehen die eingebrachten Duftstoffe weitgehend verloren. Eine Alternative zur Einbringung von leichtflüchtigen Duftstoffen in ein fertiges Textil mit Paraffinlyocellanteil wurde ebenfalls erarbeitet.

### Wirtschaftliche Ergebnisse:

Die weiterentwickelte Lyocell-Funktionsfaser mit eingelagertem Paraffin zur Speicherung von Duftstoffen bietet eine Reihe neuer Anwendungsmöglichkeiten. Die Verarbeitung im textilen Bereich ist dabei auf Grund der geringen Stabilität beim Waschen oder Färben kritisch zu betrachten. Vielmehr bieten sich an, dass erarbeitete Prinzip bei zahlreiche Anwendungen in der Kosmetik, bei Reinigungs- und Pflegeprodukten sowie bei Hygieneprodukten einzusetzen. Bei der Verwendung von natürlichen Ölen oder Wachsen entsteht ein biologisch verträglicher und abbaubarer Speicher mit langsamer Freisetzung von lipophile Substanzen wie Duftstoffen.

### Patentanmeldungen

Alle im Projekt erzielten Ergebnisse sind bereits durch bestehende Schutzrechte des TITK abgedeckt. Dies betrifft vor allem die Einbindung von lipophilen Trägern in Lyocellfasern und die Speicherung von flüchtigen Substanzen in diesen lipophilen Trägern. So sind Geruchsstoffe bzw. Geruchsstoffe aller Art bereits explizit in der Patentschrift WO2009062657 genannt. Die Einbindung von Feststoffadditiven mit antibakterieller Wirkung in Lyocellfasern ist ebenfalls patentrechtlich geschützt. Die hier erzielten Ergebnisse mit geträgerten Silberverbindungen stellt keine Neuheit im patentrechtlichen Sinne dar.

05. DEZ. 2012

Datum

Projektleiter

Rechtsverbindliche Unterschrift

## **1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens**

Das im Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (nachfolgend TITK) entwickelte ALCERU<sup>®</sup>-Verfahren als eigenständige Variante des LYOCELL<sup>®</sup>-Verfahrens stellt eine umweltschonende Variante zur Herstellung von Cellulose regeneratfasern dar. Neben der Herstellung von reinen Cellulosegebilden in Form von Fasern, Filamenten, Folien und Vliesen bietet dieses Verfahren eine hervorragende und einzigartige Basis für die Herstellung von funktionalisierten Fasern. Gerade dieses Segment ist die Grundlage für die Erzeugung innovativer textiler Produkte. Die Entwicklung von Fasern mit hohem Zusatznutzen ist seit längerer Zeit eine der wichtigsten Aufgaben nicht nur in unserer Forschung geworden. Als Ergebnis dieser Strategie konnten in Zusammenarbeit mit kleinen und mittelständigen Unternehmen schon eine Vielzahl von innovativen Materialien und Produkten erfolgreich am Markt platziert werden. Besonders hervorzuheben sind dabei Textilien, welche Fasern mit antibakterieller oder fungizider Wirkung enthalten oder sich durch ihr Wärmespeichervermögen oder elektrische Leitfähigkeit auszeichnen.

Das aktuelle Vorhaben umfasst nun die Entwicklung von bifunktionellen Strickwaren, welche sich aus einer antibakteriellen Komponente und einer Komponente mit permanenter Freisetzung von Duftstoffen zusammensetzt. Während Lyocellfasern mit antibakterieller Wirkung auf Basis von Silberionen oder Zinkoxid Stand der Technik sind und bereits in vielen Produkten erfolgreich vermarktet werden, stellen Fasern mit permanenter Freisetzung von Wirkstoffen oder Duftstoffen eine neuere Entwicklung dar. Dafür werden hydrophobe Trägersubstanzen in die Cellulosefaser direkt eingesponnen, welche dann als Depot für die Duftstoffe fungieren. Die hydrophobe Trägersubstanz ist von der Cellulosestruktur vollständig umschlossen und gespeicherte Duftstoffe oder Wirkstoffe können langsam durch Diffusionsprozesse an die Umgebung abgegeben werden.

Am Ende des Entwicklungsweges sollten Textilien bereitstehen, die die bewährte antibakterielle Wirkung durch Silberionen aufweisen und zusätzlich Duftfasern mit den versprochenen Eigenschaften von Waschpermanenz und Langlebigkeit des Duftes enthalten. Diese einzigartige Kombination hat den entscheidenden Vorteil, dass die

eingebrachten Düfte nicht durch unangenehmen Schweißgeruch überdeckt und verfälscht werden können. Dies ermöglicht eine sehr breite Anwendung und wird vom Verbraucher und Hersteller von textilen Waren als klarer Mehrwert angesehen.

Eine Beduftung von Textilien wird von wenigen Ausnahmen abgesehen bisher über Duftstoffe in Waschmitteln oder im Trockner erreicht. Diese Methode hat sich inzwischen so weit durchgesetzt, dass bis auf wenige Ausnahmen für Allergiker keine duftstofffreien Produkte mehr am Markt zu finden sind. Die Beduftung von Textilien bzw. der Waschmittel hat verschiedene Gründe. Einerseits soll ein Schlechtgeruch des Reinigungsmittels überdeckt werden. Andererseits, und das ist viel wichtiger, wird durch Duftstoffe die im Textil verbleiben ein bestimmtes Wohlempfinden beim Verbraucher ausgelöst. Ein „Frischeduft“ der Wäsche suggeriert, dass das Textil auch frisch bzw. frisch gewaschen ist. Diese Duftbeeinflussung ist so stark, dass ein Textil mit diesen „Frischedüften“ unabhängig vom Verschmutzungsgrad als frisch gewaschen und angenehm empfunden wird. Der Gedanke, dass frisch gewaschene Wäsche auch einen Frischeduft aufweisen muss ist so verankert, dass Hersteller von eigentlich duftstofffreien Waschmitteln für Allergiker spezielle allergiearme Duftstoffe entwickeln und einsetzen mussten.

Das vorliegende Projekt sollte diesen Zusammenhang nutzen und die Geruchskomponente permanent in ein Textil einbinden. Die bisherigen Möglichkeiten der Waschmittel führen nur zu einem sehr kurzzeitigen Effekt, während die Integration in Duftstoffdepots in das Innere der Faser dauerhaft wirkt. Auf diese Weise wäre es möglich ein Wohlgefühl von frischer Wäsche auch noch nach langer Lagerung der Textilien oder nach dem Tragen auszulösen. Der Vorteil ist, dass ein unangenehmes Gefühl in Zusammenhang mit getragener oder gelagerter Bekleidung vermindert wird und auf diese Weise auch die Anzahl unnötiger Wäschen verringert wird. Der Duftstoff im Textil würde Duftstoffe im Waschmittel ablösen. Dies hat auch positive Auswirkungen auf die Umwelt, da bisher der Großteil der schlecht abbaubaren Duftstoffe nicht in das Textil sondern in das Abwasser gelangt.

Prinzipiell lässt sich dieses Vorhaben auf jedes Textil der Bekleidungsbranche anwenden. Besonders interessant sind aber Anwendungen in bestimmten Bereichen wo ein Tragen bzw. eine Anwendung nach relativ kurzer Zeit zu einem unangenehmen Gefühl führt:

- Sport- und Freizeitbekleidung
- Strumpfwaren
- Arbeitsbekleidung (besonders bei starker körperlicher Belastung)
- Mehrwegartikel aus dem Hygiene- und Pflegebereich

Die Einführung eines neuen Produktes im Strumpfbereich wird als Demonstrator des Vorhabens zu betrachten. Er wurde ausgewählt, da sich hier die besondere Kombination der beiden Funktionen sehr gut veranschaulichen lässt.

Die technologischen Ziele des Vorhabens lassen sich in folgende kurze Stichpunkte zusammenfassen:

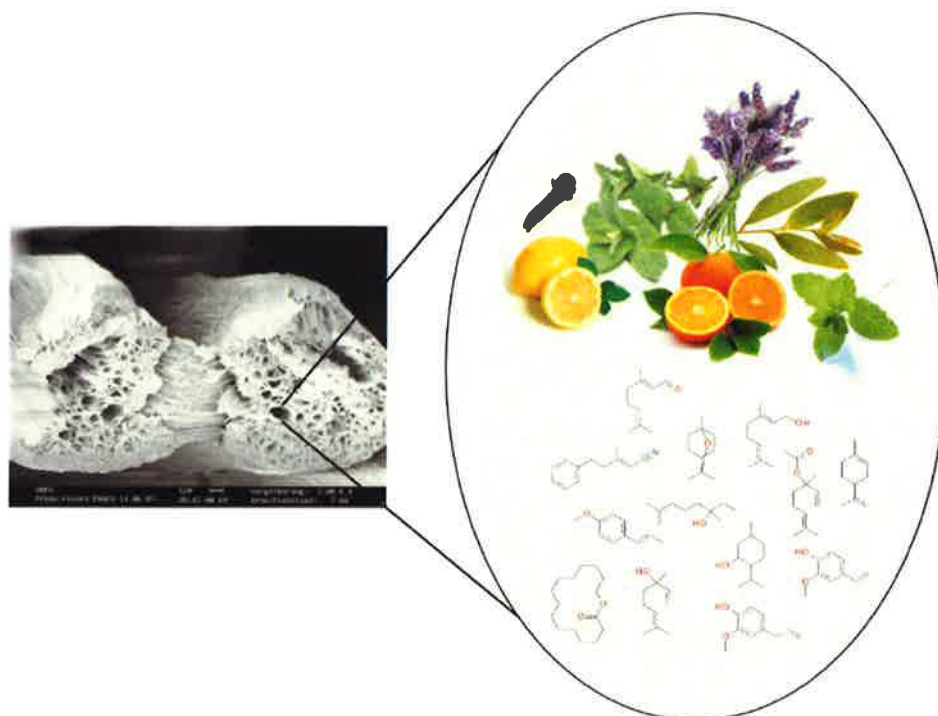
- Entwicklung oder Weiterentwicklung von Lyocellfasern mit lipophilen Trägern wie Paraffin und Stabilisatoren, welche für die Aufnahme von Duftstoffen geeignet sind
- Untersuchungen zu geeigneten Duftstoffen und Duftstoffsystemen, welche sowohl für die Verwendung im Lyocellprozess geeignet sind als auch ausreichende Stabilität und Permanenz aufweisen
- Ermittlung und Etablierung geeigneter Verfahren die eingebrachten Duftstoffe in der Faser nachzuweisen und die die Bestimmung des Gehaltes nach bestimmten Prozessschritten ermöglichen
- Untersuchung der Einflüsse von Waschen, Trocknen, Präparation, Garnherstellung, Färbung, textile Verarbeitung und Lagerung auf den Duftstoffgehalt und die Duftstoffstabilität
- Ermittlung möglicher Wechselwirkungen zwischen antibakterieller Komponente und Fasern mit Duftstoffen
- Sicherstellung der textilen Verarbeitung der neuen Lyocellstapelfasern zu Garnen und textilen Erzeugnissen
- Nachweis sowohl der antibakteriellen Wirksamkeit als auch der beabsichtigten Duftwirkung im fertigen Textil

Das Vorhaben beschreitet daher den Weg von der technologischen Entwicklung der Duftfaser, deren Optimierung in Bezug auf Permanenz, Duftechtheit und Verarbeitbarkeit

bis zur Erzeugung von Garnen und textilen Flächen welche zusätzlich die antibakterielle Wirksamkeit enthalten.

## 2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Verfahren, Erzeugnisse, Produkte, technische Lösungen im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss



**Lyocellfunktionsfaser mit eingelagertem Paraffin im Querschnitt (Kryobruch). Die Paraffineinlagerungen eignen sich zur Aufnahme von fettlöslichen Substanzen.**

Die Abbildung zeigt eine Lyocellfaser mit eingeschlossenen Tröpfchen Paraffin. Dieser Verbund aus Cellulosefaser und Paraffin ist waschstabil und soll als Speicher für flüchtige Wirkstoffe dienen. Duftstoffe, Duftstoffgemische, Aromaöle oder ätherische Öle sind meist fettlöslich und ihre Speicherung in derartigen Paraffineinschlüssen ist naheliegend. Durch diese Einlagerung sollte eine langanhaltende Speicherung und langsame Freisetzung realisiert werden.



- **Auswahl geeigneter Duftstoffe**

Das verwendete Verfahren zur Herstellung von Funktionsfasern nach ALCERU-Prinzip macht eine gezielte Auswahl der möglichen Additive nötig. Die Grundlegende Aufgabe in diesem Projekt ist die Einbringung von meist flüchtigen Duftstoffen in eine Cellulose-Funktionsfaser. Dabei werden die Duftstoffe zusammen mit den anderen lipophilen Trägern und Stabilisatoren bereits während der Herstellung der Celluloselösung im Lösungsmittel N-Methyl-Morpholin-N-oxid vermischt. Dabei gilt es folgende Randbedingungen des Lyocell-Prozesses zu beachten: A) Temperaturen bis 100 °C, B) Abdestillieren von Wasser bei der Lösungsherstellung, C) Spinnprozess in wässrige Bäder, D) Löslichkeit des Additives (Duftstoff) in lipophilen Substanzen wie Paraffin und E) ausreichende Stabilität gegenüber alkalischen Bedingungen. Gesucht werden demnach Duftstoffe die mit diesen Randbedingungen kompatibel sind. Vereinfacht gesagt ist eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit und gute Löslichkeit in lipophilen Substanzen bei möglichst geringer Wasserdampflichkeit und nicht zu hohem Dampfdruck gefordert. Die folgende Tabelle fasst Duftstoffe zusammen, die sowohl in großen Mengen verfügbar sind als auch häufig als Komponenten in Duftmischungen in Reinigungsmitteln wie Waschmittel eingesetzt werden. Mit diesen Duftstoffen ließen sich Dufteindrücke wie Blumig, Fruchtig, Aromatisch, Minzeartig oder Würzig in einem resultierenden Textil erzielen. Allein die aufgeführten Stoffdaten der Duftstoffe zeigen welche besser oder schlechter für das beabsichtigte Vorhaben geeignet sind. So sind Vanillin oder Citral zu gut wasserlöslich, wodurch diese Duftstoffe sich im Lyocellprozess anreichern und nicht in die Faser gelangen. Ebenfalls ungeeignet erscheinen Limonen und Eucalyptol. Diese besitzen einen geringen Dampfdruck und werden so mit dem Wasser aus der Mischung herausdestilliert. Gut geeignet hingegen erscheinen spezielle Duftstoffe wie Citronitril, Pentadecanoloid oder Menthol. Dies sind auch typische Beispiele für Duftstoffe die in Reinigungsmitteln und Seifen zum Einsatz kommen. Es gilt also, dass vor allem Duftstoffe geeignet sind welche sich bei der Herstellung von Seife oder Reinigungsmitteln bewährt haben. Interessanterweise sind die Bedingungen bei der Seifenherstellung mit alkalischen Bedingungen, hohen Temperaturen und einer Matrix aus Fetten mit den Bedingungen im beabsichtigten Verfahren recht gut vergleichbar.

Duftkomponente	Siede-punkt [°C]	Dampfdruck [mm/Hg]	Wasser- löslichkeit [mg/L]	logP (Octan/ Wasser)
<b>Citronitril</b>	309-311	0,00061	44	3,35
<b>15-Pentadecanoloide</b>	330	0,000088	0,15	6,1
<b>Anethol</b>	234	0,068	99	3,39
<b>Citral</b>	228	0,2	1340	3,45
<b>Geraniol</b>	230	0,013	256	2,94
<b>Tetrahydrolynalool</b>	155	0,115	189	3,51
<b>Linalool</b>	197	0,0905	684	3,28
<b>Eucalyptol</b>	176	1,9	332	2,74
<b>Linalylacetat</b>	220	0,116	20	3,83
<b>Limonen</b>	178	1,54	4,6	4,45
<b>Vanillin</b>	285	0,00194	6875	1,19
<b>Menthol</b>	214	0,032	435	3,22

Für die Untersuchung und Entwicklung der Duftfasern wurde somit ein Schwerpunkt bei den schwerflüchtigen Duftstoffen gelegt. Zum Nachweis der besseren Eignung dieser Duftstoffe wurde aber eine weit größere Anzahl an Duftstoffen getestet.

Neben Einzelduftstoffen ergibt sich die Möglichkeit fertige Duftstoffmischungen zu verwenden. Besonders interessant sind Mischungen welche in Waschmitteln oder Weichspülern häufig eingesetzt werden. Hier besteht der Vorteil, dass diese Mischungen bereits für höhere Temperaturen (Waschprozess und Trockner) ausgelegt sind. Für dieses Vorhaben wurden von einen führenden Duftstoffhersteller drei Mischungen ausgewählt und zur Verfügung gestellt. Die genaue Zusammensetzung der Duftmischung ist nicht bekannt. Sie besitzen aber die typischen Gerüche von Weichspüler.

Weiterhin wurden aus der Gruppe der schwerflüchtigen Duftstoffe weitere Kandidaten ausgewählt welche gleichzeitig ein geringes Allergiepotential aufweisen. Dies sind Duftstoffe wie Citronellyl isobutyrate, Geranyl butyrate oder Farnesol welche einen hohen Siedepunkt, geringen Dampfdruck und geringe Wasserlöslichkeit mit guter Verträglichkeit vereinigen.

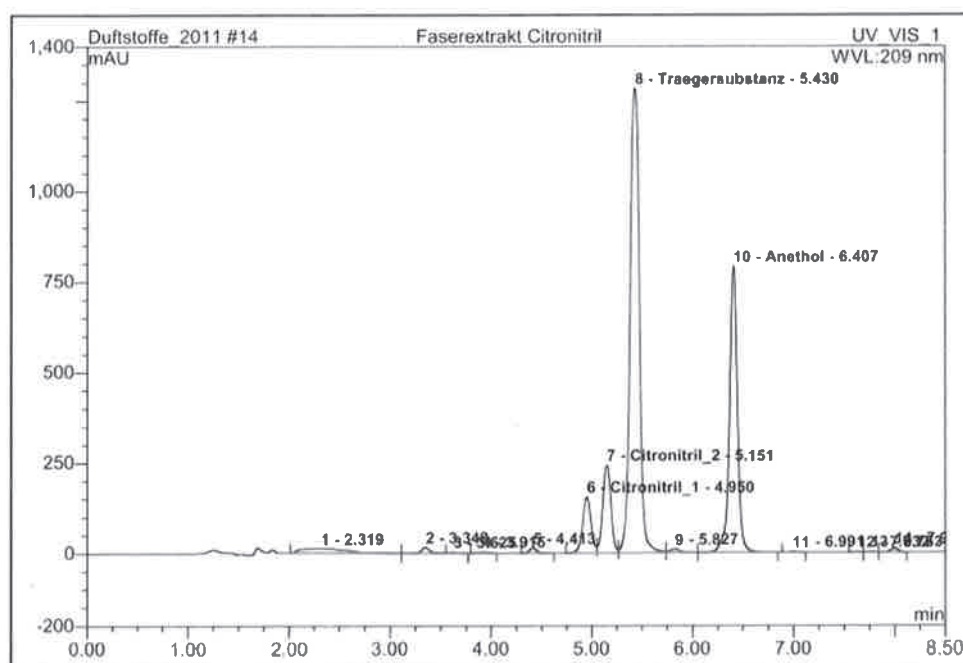


- **Methoden der Duftstoffanalytik und Beurteilung**

Die chemische Analytik zu den Duftstoffen ist für eine genaue Beurteilung der Permanenz und Effektivität der Einbringung entscheidend. Um dies zu realisieren wurden fertige Duftfasern (siehe Duftfaserentwicklung) auf unterschiedliche Art extrahiert und die gewonnenen Extrakte mit HPLC untersucht. Alternativ dazu bietet sich eine analytische Bestimmung mit Headspace GC an. Es besonders geeignet haben sich folgende Methoden herausgestellt:

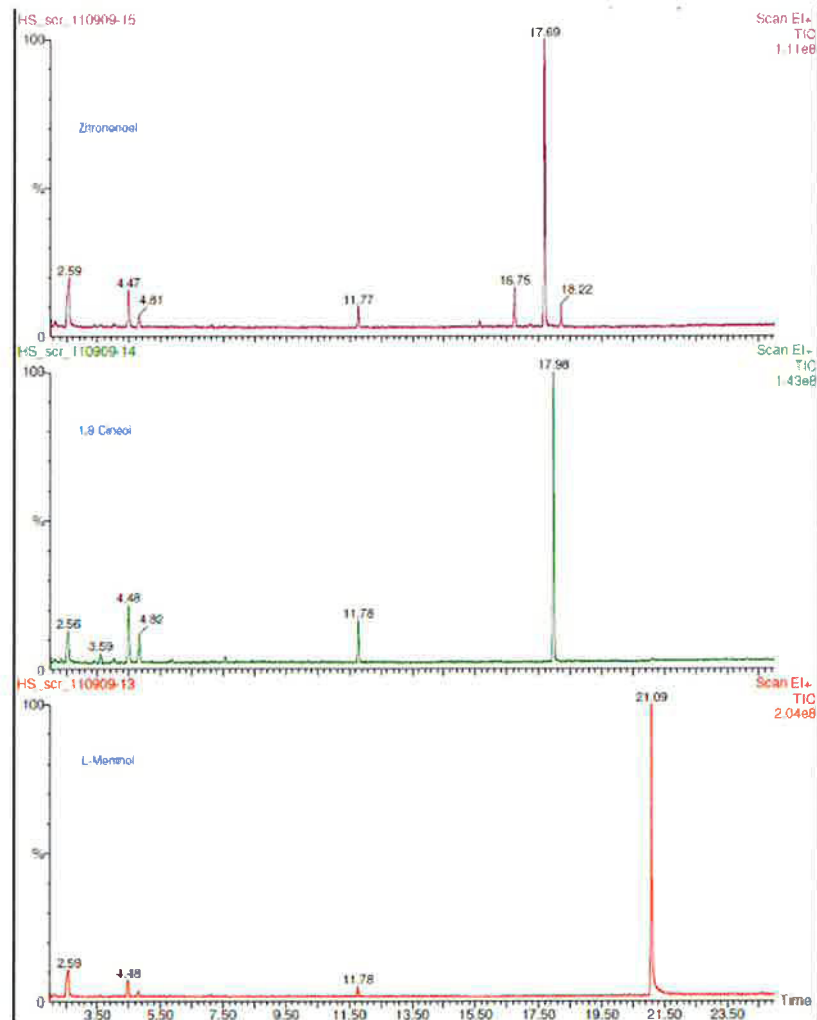
Die fertigen Produkte (Stapelfasern, Garne, Gestricke) werden eingewogen (typischerweise 100 mg) und mit 10 mL Methanol bei Raumtemperatur im Ultraschallbad für 2 Stunden extrahiert. Die erhaltenen Extrakte sind direkt für eine Bestimmung der Duftstoffe mit HPLC geeignet. Alternative Extraktionsverfahren wie die Hochdruckextraktion mit Methanol bei 100 bar und 100°C ergeben vergleichbare Extrakte. Bei Mehrfachextraktion werden nach der ersten Extraktion keine nennenswerten Mengen an Duftstoffen freigesetzt, so dass von einer Totalextraktion ausgegangen werden kann.

Für die Quantifizierung der Duftstoffe mit HPLC werden die Extrakte von Stapelfasern 1:10 verdünnt und die Extrakte von textilen Produkten unverdünnt verwendet. Mit einem UV-Detektor lassen sich Duftstoffe mit aromatischer Molekülstruktur sehr gut nachweisen. Diese Methode wurde daher vor allem für Duftstoffe wie Citronitril, Anethol und Vanillin eingesetzt. Eine Kalibration mit den reinen Duftstoffen ist gut möglich. Als Messwellenlänge am Detektor wurde 209 nm verwendet und eine Nachweisgrenze von 10 mg/kg bezogen auf das extrahierte Material erhalten.



**Chromatogramm (HPLC) zum Nachweis der Duftstoffe in Faserextrakten.**

Alternativ wird eine Bestimmung der Faserextrakte mittels Headspace-GC herangezogen. Leicht flüchtige Verbindungen lassen direkt durch Einwaage der Faserextrakte in ein Headspace Probenröhrchen bestimmen. Diese Bestimmung wurde z.B. für die Duftstoffe Limonen (Zitronenöl), Eucalyptol und Menthol verwendet. Am besten ist die Messung von 10 µL Methanolextrakt geeignet. In wenigen Fällen war auch eine Verwendung von 100 µL DMSO-Extrakt messbar. Die Quantifizierung ist anhand von Referenzmaterialien in den entsprechenden Lösungsmitteln möglich und die Nachweisgrenze liegt bei diesem Verfahren bei 1 g/kg bezogen auf das extrahierte Material. Diese Nachweisgrenze ist ausreichend für einfache Untersuchungen an Fasern die typischerweise nach der Herstellung 30 – 40 g/kg Duftstoff aufweisen.



**Chromatogramm (HS-GC) zum Nachweis der Duftstoffe in Faserextrakten.**

Eine weitere wichtige Untersuchungsform ist die Bewertung der Duftwirkung bei einem realen Testkollektiv. Die Duftwahrnehmung beim Menschen unterscheidet sich nicht selten von den Informationen aus der quantitativen Duftstoffanalytik. Damit ein Geruchsempfinden ausgelöst werden kann muss eine Differenz des Dampfdrucks zwischen geruchsemitterender Funktionsfaser und umströmender Umgebungsluft vorherrschen. Dabei stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. Ändert sich die Differenz des Dampfdrucks, so wird auch die Freisetzungsrates des Duftstoffs beeinflusst. Die Emission des Duftstoffs ist abhängig von der Umgebungstemperatur, von Strömungsgeschwindigkeiten und Stoffübergangskoeffizienten. Die Anteile des Duftstoffs in der Umgebung lösen einen sensorischen Reiz beim Proband aus. Dabei ist eine duftstoffspezifische Mindestanzahl an Duftmolekülen in einem Volumenteil notwendig.

Die sogenannte Geruchsschwelle ist die Konzentration eines Geruchsstoffes, die eine eben merkliche Geruchsempfindung auslöst und olfaktorisch festgehalten werden kann. Nach der Definition ist dies die Konzentration, bei der ein Proband für die Hälfte aller Proben eine Geruchsempfindung angibt. Die Geruchsschwelle liegt stoffspezifisch um das Zwei- bis Dreifache niedriger als die Schwelle, ab der der Duft erkannt und benannt werden kann. Geruchsschwellen können nur für Einzelstoffe angegeben werden.

Durch eine Befragung von mehreren Personen wird eine Einschätzung der Duftintensität vorgenommen. Die Bewertung basiert auf der Aussage menschlicher Sinneseindrücke, des Geruchssinns, darum wird auf Grund der hohen Variabilität der Mittelwert der Aussagen eine Untersuchung ab fünf Personen als sicher angesehen. Die Proben für die Bewertung der Duftintensität (in der Regel 1 g in 1 Liter Glas) werden klimatisiert (bei 23 °C Raumtemperatur, 65 % rel. Luftfeuchte). Die gelagerten Proben werden anschließend von Probanden auf einer Skala von geruchlos (1) bis sehr stark wahrnehmbar (9) oder auf einer vereinfachten Skala von nicht wahrnehmbar (1) bis störend (6) in Anlehnung an VDA 270 eingestuft.

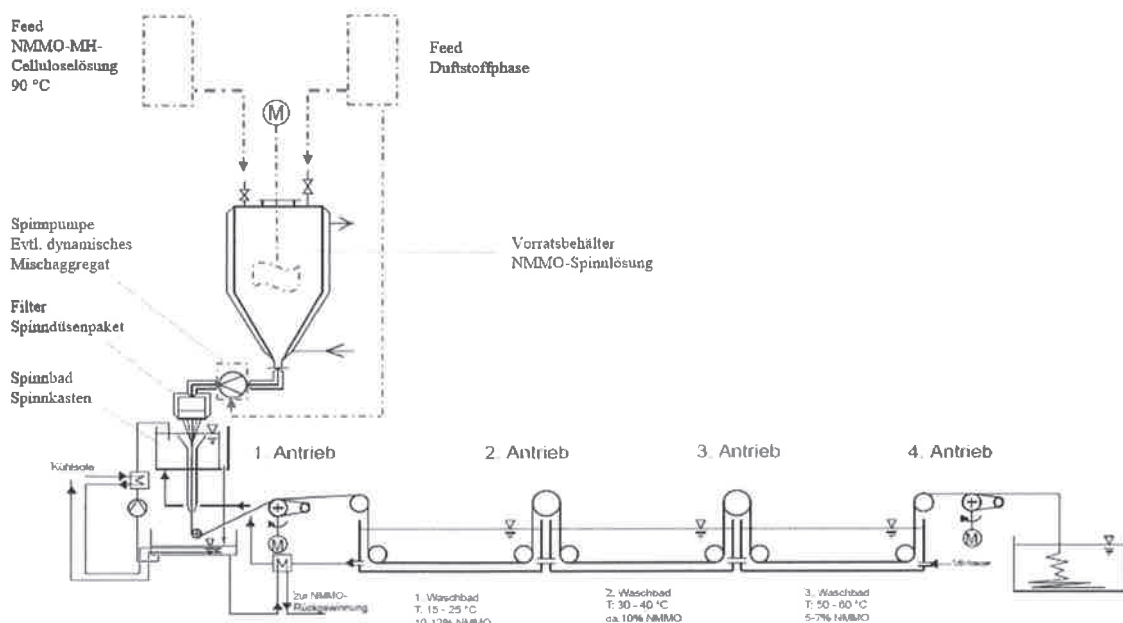
geruchlos	gerade wahrnehmbar		wahrnehmbar		deutlich wahrnehmbar	stark wahrnehmbar		sehr stark wahrnehmbar
1	2	3	4	5	6	7	8	9

**Bewertungsskala der Geruchsprüfung von 1 g Probe in 1 Liter Glas nach 24 Stunden**  
**Klimatisierung bei 23 °C. Es gilt: 5 Prüfer sowie Doppelbestimmung für jede Probe.**

Neben der Einstufung der Geruchsintensität wurde in einigen Prüfungen auch die Wiedererkennung des Duftstoffes oder der Duftmischung beurteilt. Diese Wiedererkennung wird prozentual als Mittelwert der Probanden angegeben. Dieser Wert hilft zu unterscheiden ob nach der Wäsche der Fasern oder Textilien der ursprüngliche Dufterindruck erhalten bleibt oder ob abweichende spezifische Gerüche, welche z. B. durch das Detergenz entstehen, wahrgenommen werden. Grundsätzlich wurden allerdings nur duftstofffreie Waschmittel für die Untersuchungen verwendet.

## • Duftfaserentwicklung

Die folgende Abbildung schematisiert den verwendeten Lyocellprozess für die Herstellung der Lyocellfasern bzw. Lyocellfunktionsfasern. Der Vorlagebehälter (Vorratsbehälter) enthält die Celluloselösung im Lösungsmittel NMMO. Aus diesem Behälter wird die Celluloselösung über die Spinnpumpe zu den Spinndüsen geführt. Nach der Ausformung der Fasern erfolgt die Verfestigung im Spinnbad durch Koagulation, also durch Regeneration der Cellulose in Wasser. Das Lösungsmittel wird ausgewaschen und die fertige Faser nach weiteren Waschschritten erhalten. Für eine Lyocellfunktionsfaser bei der die Funktionsadditive im Inneren der Cellulosematrix verteilt sein sollen werden alle Komponenten vor dem Erreichen der Spinndüsen vermischt. Üblicherweise werden alle Komponenten schon bei der Herstellung der Spinnlösung zusammengegeben. Im Fall der empfindlichen Duftstoffe besteht aber auch die Möglichkeit den Duftstoff den entsprechenden Träger über einen dynamischen Mischer kurz vor der Spinndüse zusammenzuführen. Die Verwendung des dynamischen Mixers wird in den folgenden Kapiteln mit einbezogen. Gegenüber der üblichen Fahrweise wurde aber kein Vorteil gefunden und daher hauptsächlich die Duftstoffzugabe bei der Lösungsherstellung verwendet.

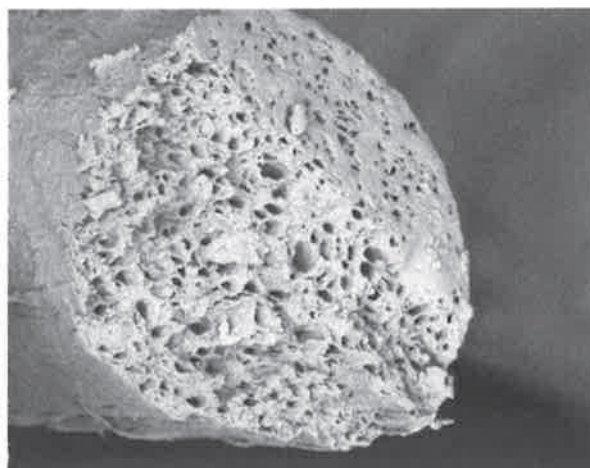


**Schema der Lyocellfaserherstellung bei Zusatz von Duftkomponenten.**

Die Lyocellfaser mit Duftstoffen in lipophilen Depots im Inneren der Faser basiert auf der Entwicklung der Lyocellfaser mit fest inkorporierten lipophilen Substanzen wie Paraffin. Dies stellt die Grundlage für die hier benötigte Faser mit Duftstoffen dar. Als Ausgangspunkt für die Entwicklung wurde daher folgende Zusammensetzung verwendet:

53 %	Cellulose
37,5 %	lipophile Substanz (Paraffin, Öl, Wax)
6,4 %	organisch modifiziertes Schichtsilikat
2 %	pyrogene Kieselsäure mit teilweise organischer Modifizierung

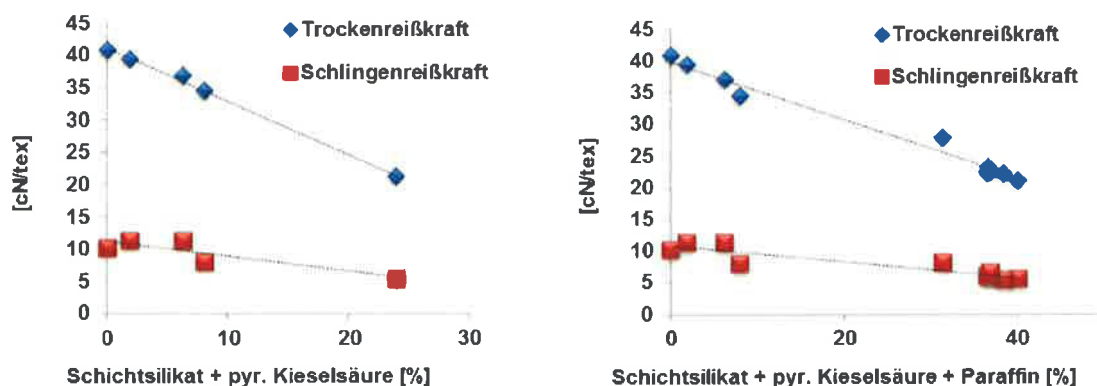
Diese Mischung ist eine typische Zusammensetzung welche in Cellulosefasern mit eingeschlossenen „Tröpfchen“ der lipophilen Substanz resultiert. Die Zusätze Schichtsilikat und pyrogene Kieselsäure, beide mit organischer Modifizierung, heben hierbei die Unverträglichkeit zwischen hydrophiler Cellulose und lipophilen Substanzen auf. Vereinfacht dargestellt bilden die Schichtsilikate eine Schicht um die lipophilen Bereiche in der Faser und agieren als Phasenvermittler und Haftvermittler. Die pyrogenen Kieselsäuren lagern sich innerhalb der lipophilen Phasen ein und erhöhen deren Hydrophilie und Viskosität. Der erhaltene Verbund ergibt Fasern bei denen die lipophilen Substanzen (Paraffin, Öl...) gegen auswaschen und austritt geschützt sind. Die folgende Abbildung zeigt eine derartige Faser im Querschnitt.



**Lyocellfunktionsfaser mit eingelagertem Paraffin (dunkle Bereiche) im Querschnitt.**



Die eingelagerten Paraffine sollen nun als Speicher für Duftstoffe genutzt werden. Die Duftstoffe sind gut im Öl löslich und können aus der fertigen Faser langsam nach außen diffundieren. Für die beabsichtigte Faser sind kleinere Anteile an Paraffin notwendig, was grundsätzlich den Eigenschaften der Faser (Festigkeit) entgegenkommt. In einem ersten Schritt wurde daher die resultierenden Fasereigenschaften bei variierender Beladung mit den genannten Additiven untersucht. Das Ergebnis ist in den folgenden Diagrammen dargestellt.



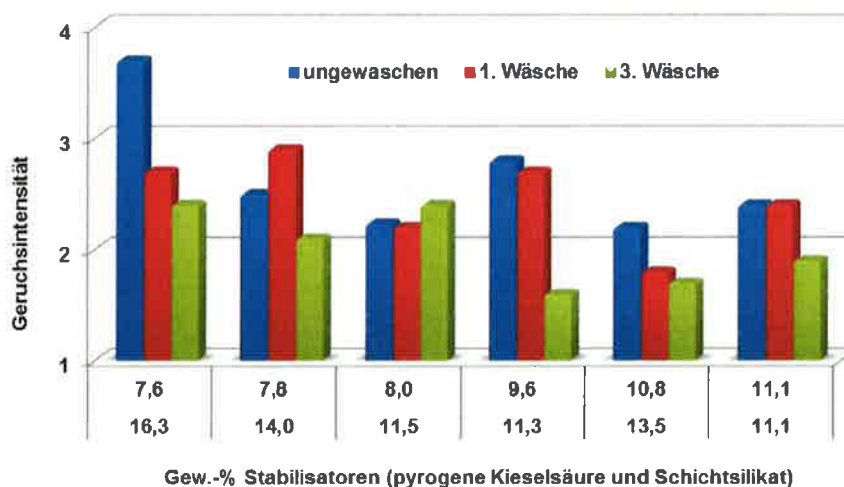
#### Einfluss der Additive in der Lyocellfunktionsfaser auf die Trockenfestigkeit der Stapelfaser.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass Gesamtadditivgehalte von 40 Gew.-% akzeptiert werden können. Auch hier ergeben sich mit > 20 cN/tex noch vertretbare Trockenreißkräfte. Bei einer Reduzierung des Paraffinanteils ergibt sich daher die Möglichkeit den Anteil der stabilisierenden Feststoffadditive zu erhöhen. In Summe sollte bei Schichtsilikaten und pyrogener Kieselsäure 20 Gew.-% aber nicht überschritten werden. Für die Untersuchung der Abhängigkeiten der Duftstoffbeladung und Freisetzung wurde daher von folgender Zusammensetzung ausgegangen:

~ 57 %	Cellulose
17,2 %	lipophile Substanz (Paraffin, Öl, Wax)
5,75 %	Duftstoff, Duftstoffmischung, Duftöl
~ 20 %	organisch modifiziertes Schichtsilikat + pyrogene Kieselsäure mit teilweise organischer Modifizierung

Die Duftfasern dieser Zusammensetzung wurden nach einem üblichen Vorgehen hergestellt, bei dem zunächst das Schichtsilikat in die fast fertige Spinnlösung eingerührt wird und kurz vor Fertigstellung eine Mischung aus lipophilem Träger (Paraffin), pyrogener Kieselsäure und Duftstoff. Bei dieser Verfahrensweise ist die Belastung für die Duftstoffe am geringsten. Zur Beurteilung welchen Einfluss die Zusammensetzung auf das Verhalten der Duftfasern ausübt wurden diese gewaschen<sup>1</sup> und anschließend beurteilt. Eine Beurteilung Duftbeladung kann sowohl instrumentell analytisch als auch olfaktorisch erfolgen.

In der folgenden Grafik ist der Einfluss der beiden Feststoffadditive bei einer Faser mit dem Duftstoff Anethol dargestellt. Als Grundaussage lässt sich entnehmen, dass die Geruchswahrnehmung mit zunehmendem Anteil an pyrogener Kieselsäure abnimmt. Eine Mischung mit viel Schichtsilikat hingegen hat den stärksten Geruchseindruck ergeben, welcher aber durch Wäschen sehr schnell abnimmt. Für weitere Versuche wurde die Zusammensetzung mit 8 % Kieselsäure und 11,5 % Schichtsilikat verwendet. Eine gleichbleibend schwache Duftstoffwahrnehmung entspricht der geforderten langsamen Freisetzung.

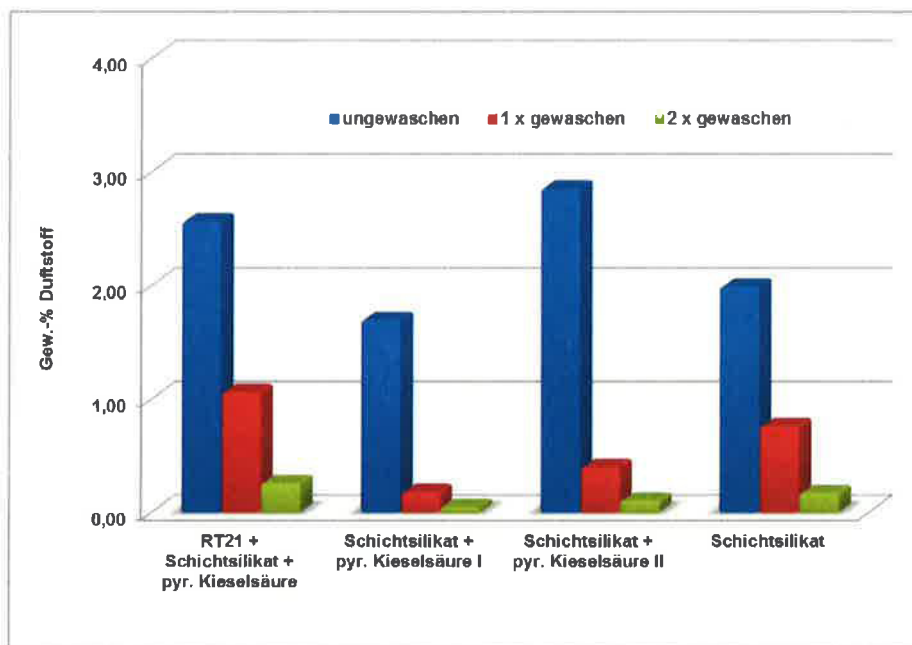


#### Dufteindruck der Faser nach Wäschen in Abhängigkeit der Rezeptur (Skala 1-6, Anethol).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, welchen Einfluss die einzelnen Komponenten auf die Speicherung und Freisetzung der Duftstoffe ausüben. Daher

<sup>1</sup> Alle Wäschen von Fasern oder Textilien wurden standardmäßig mit 2 kg Waschgut bei 40°C Pflegeleicht und 18 g duftstofffreiem Waschmittel durchgeführt.

wurden Fasern hergestellt, welche keinen lipophilen Träger enthalten. Aus dem Vergleich der Duftstoffgehalte und der Freisetzung lässt sich auf die Wirksamkeit der lipophilen Träger schließen. Grundsätzlich wird bei diesem Test festgestellt, dass der analytische Gehalt der Duftstoffe durch Waschen sehr schnell abnimmt. Dies ist im Widerspruch zur Beurteilung der Duftwirkung bei Testpersonen, welche mitunter eine gleichbleibende Duftwirkung feststellen.

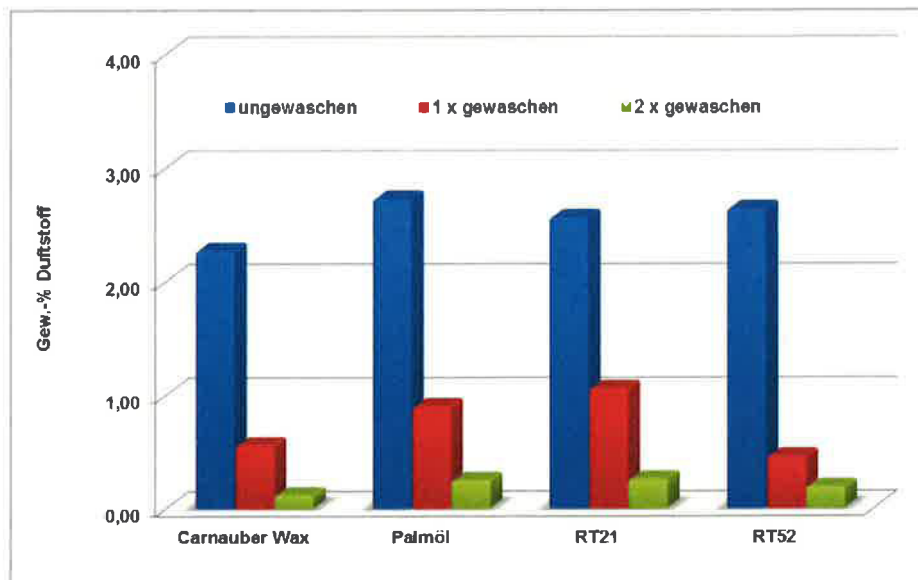


**Wiederfindung des Duftstoffs nach Waschen in Abhängigkeit der Stabilisatorrezeptur (Citronitril).**

Überraschenderweise zeigt sich aber auch, dass die Unterschiede der ungewaschenen Fasern nicht sehr groß sind. In Fasern mit Additiven zur Stabilisierung und Paraffin RT21 als lipophiler Speicher wird zunächst nicht mehr Duftstoff gefunden als in Fasern ohne Paraffin oder gar in Fasern die nur Schichtsilikat enthalten. Der Vorteil der Paraffine als Speicher für die Duftstoffe zeigt sich aber nach dem Waschen der Fasern. Der Austrag des Duftstoffs (hier Citronitril) wird durch Paraffin als Speicher etwas abgemildert. Interessant ist aber, dass eine Faser die nur Schichtsilikat und kein Paraffin enthält kaum schlechter abschneidet. Dies legt nahe, dass auch diese porösen Materialien zur Adsorption der Duftstoffe beitragen können.

Das verwendete Herstellungsverfahren ist sehr variabel in Bezug auf die möglichen lipophilen Trägersubstanzen. So können Paraffine mit unterschiedlichem Schmelzpunkt als auch natürliche Öle und Fette verwendet werden. Das resultierende Verhalten der

Duftstofffasern (erneut Citronitril) bei Wäschen ist in der folgenden Grafik dargestellt. Das Standardparaffin RT21 besitzt einen Schmelzpunkt von 21 °C. Es wird die Idee verfolgt durch lipophile Substanzen wie Carnaubewax, Palmöl oder RT52, alle mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 40 °C, den Austritt der Duftstoffe zu verzögern. Trotz des hohen Schmelzpunktes wird der Duftstoff aber in der Waschmaschine (bei 40 °C) ausgetragen.

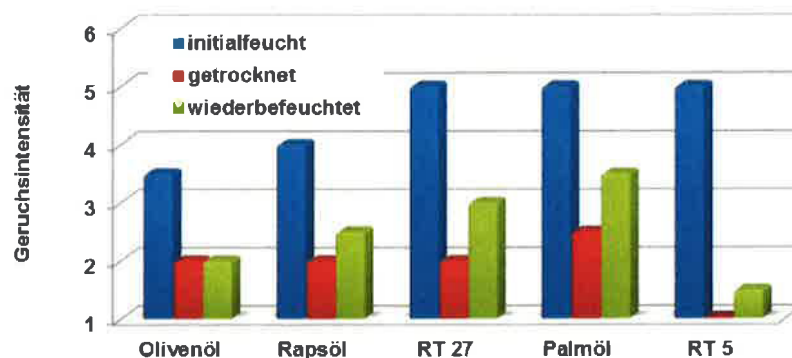


**Wiederfindung des Duftstoffs nach Wäschen in Abhängigkeit vom Paraffin/Öl (Citronitril; RT21 und RT52 sind Paraffinschnitte mit entsprechendem Schmelzpunkt).**

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass die angestrebte Waschstabilität kaum zu erreichen ist. Diese lässt sich nur minimal durch die Wahl der lipophilen Träger und Additive beeinflussen.

Neben der geringen Waschstabilität der Fasern hat sich eine weitere Eigenart der Duftstofffasern herausgestellt. Die Fasern sind durch ihre Cellulosestruktur in der Lage die Duftstoffe lange zu speichern (siehe folgendes Kapitel) und bei Bedarf durch einen einfachen Mechanismus freizusetzen. Es zeigt sich, dass die trockenen Fasern nach der Befeuchtung an Geruchsintensität stark zunehmen. Dies lässt sich durch das gute Quellverhalten der Fasern im feuchten Zustand erklären. Die Fasern quellen und vereinfachen so die Abgabe der gespeicherten Duftstoffe aus dem Faserinneren. Dies ist möglicherweise auch der Grund für die geringe Stabilität der Funktionsfaser in der Waschmaschine. Dieses Verhalten wird in der folgenden Grafik an Duftfasern mit

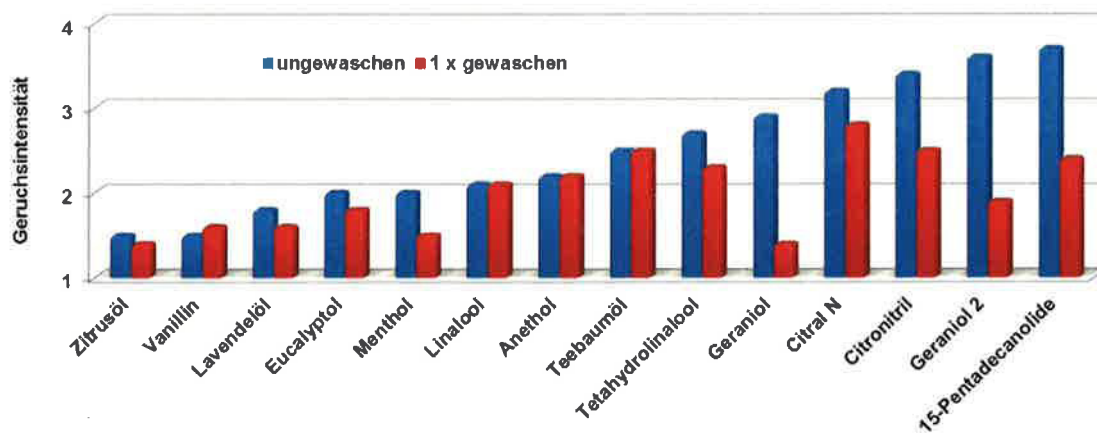
Menthol und verschiedenen lipophilen Trägern veranschaulicht. Im feuchten Zustand ist der Geruchseindruck immer stärker als für die getrocknete Faser. Im Hinblick auf eine textile Anwendung hat dies einen Vorteil. Die Textilien zeigen bei Lagerung (im Schrank) eine deutlich verminderte Duftfreisetzung gegenüber dem Gebrauch (Kontakt mit Schweiß).



**Dufteindruck der Faser nach Waschen in Abhängigkeit vom Paraffin/Öl (Skala 1-6).**

Gegenüber der analytischen Bewertung der Duftstoffgehalte zeigt die Bewertung des Geruchseindrucks durchaus Vorteile für lipophile Träger mit höherem Schmelzpunkt (z. B. Palmöl). Beim Trocknen der Fasern werden die Duftstoffe im umgeschmolzenen Paraffin besser gespeichert. Im Gegensatz dazu resultiert ein Paraffin mit dem Schmelzpunkt 5 °C (RT5) in einen schnellen Verlust der Duftstoffe.

Die Grundsätzliche Feststellung, dass Duftstoffe mit niedrigem Dampfdruck und schlechter Wasserlöslichkeit besser für Lyocellduffasern geeignet sind, wird durch Vergleich von Fasern mit gleicher Herstellung, Zusammensetzung und verschiedenen Duftstoffen bestätigt. Die folgende Abbildung zeigt, dass ein deutlicher Dufteindruck vor allem bei Fasern mit Citronitril, Pentadecanolide oder Citral erhalten wird, also bei Duftstoffen die eigentlich schwerflüchtig sind und damit schwerer wahrzunehmen. Dies bestätigt die Vorauswahl. Duftöle wie Zitronenöl scheiden sehr schlecht ab. Sie werden durch ihre Wasserdampfbarkeit bei der Herstellung der Faser ausgetragen. Duftstoffe wie Vanillin sind zu gut wasserlöslich und gehen in Spinn- und Waschbädern verloren.



**Dufteindruck der Faser nach Wäsche für verschiedene Duftstoffe (Skala 1-6).**

Der Versuch die Verluste an leichtflüchtigen Duftstoffen zu reduzieren indem diese erst kurz vor dem Ausspinnen über ein dynamisches Mischaggregat in die Spinnlösung eingebracht werden (siehe Schema der Lyocelllinie) hat keine Verbesserung erbracht. Es werden weder höhere Duftstoffmengen in der resultierenden Lyocellduffaser noch Verbesserungen hinsichtlich der Waschstabilität erhalten.

Aus den geschilderten Schritten der Faserentwicklung ergibt sich die folgende Zusammensetzung der Duffasern, welche bisher die besten Eigenschaften erbringen:

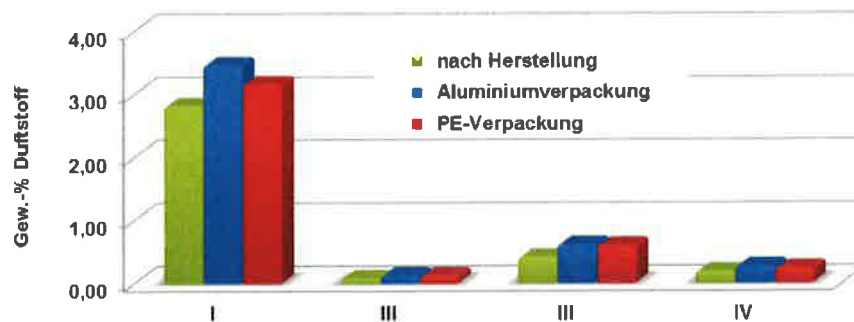
57 %	Cellulose	
17,2 %	Lipophiler Träger	Am besten Paraffine mit mittlerem Schmelzpunkt wie RT21, RT27 oder Parafol 18
11,5 %	Schichtsilikat	Organische Modifizierung
8,1 %	Pyr. Kieselsäure	Organische Modifizierung
5,7 %	Duftstoff	Niedriger Dampfdruck, geringe Wasserlöslichkeit

- **Lagerstabilität**

Die Lagerstabilität der Duftstofffasern ist für ein textiles Produkt entscheidend. Die Duftstoffe müssen auch nach Tagen, Monaten oder gar Jahren in der Faserstruktur gespeichert sein. Zum einen kann die Zeit zwischen Herstellung der Faser und Fertigstellung des textilen Endproduktes sehr lang sein und zum anderen wird ein textiles Produkt beim Kunden ebenfalls hauptsächlich gelagert. Es gibt die Möglichkeit die

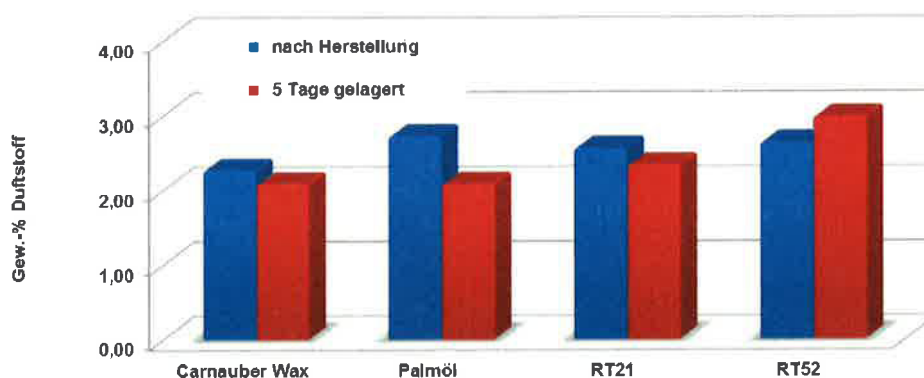


Fasern zu verpacken und somit die Freisetzung der Duftstoffe zu minimieren. Dies wurde an Duftfasern mit unterschiedlichem Duftstoffgehalt getestet. Es konnte kein Verlust der Duftstoffe nach 1 bis 2 Jahren Lagerung im verpackten Zustand festgestellt werden.



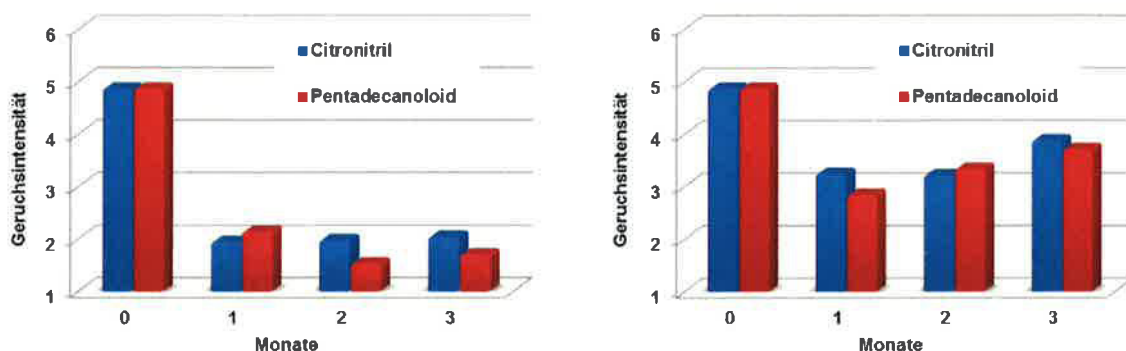
**Wiederfindung des Duftstoffs nach 1,5 Jahren Lagerung der Fasern (Citronitril, Probe I – IV mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen).**

Die offene Lagerung der Fasern, entsprechend der resultierenden Lagerung eines Textils, ergibt unterschiedliche Ergebnisse. Aus Sicht des Duftstoffgehaltes ist eine offene Lagerung der Fasern unproblematisch. Über 5 Tage ist der Gesamtduftstoffgehalt der Fasern konstant und dies ist auch unabhängig vom verwendeten lipophilen Träger oder der Art der Stabilisierung mit Schichtsilikaten und pyrogener Kieselsäure. Dies gilt auch für eine längere Lagerung. Der Gesamtduftstoffgehalt ist bei Raumtemperatur auch nach mehreren Wochen noch konstant.



**Wiederfindung des Duftstoffs in der Faser nach 5 Tagen offener Lagerung (Raumklima, Citronitril, unterschiedliche Paraffine/Öle)**

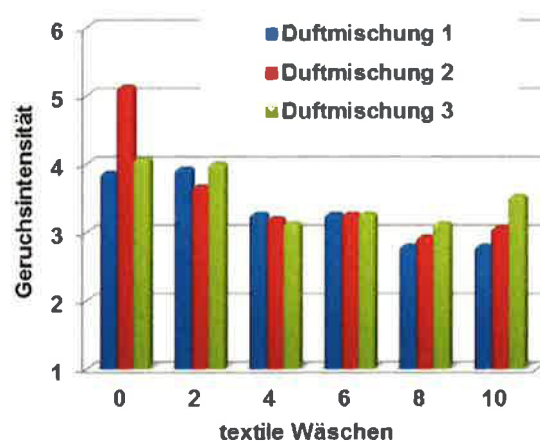
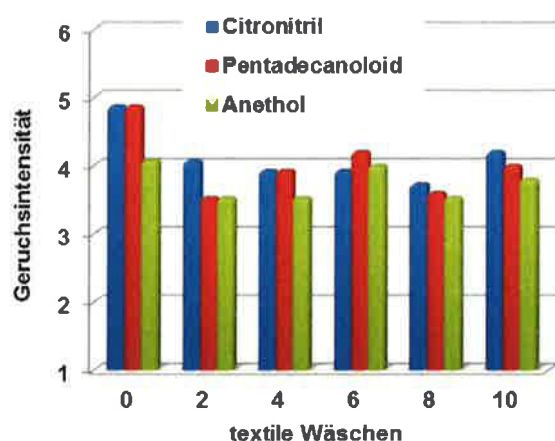
Im Gegensatz dazu wird von Testpersonen die Duftintensität der offen gelagerten Proben bereits nach 1 Monat als schwach empfunden. Die Duftstoffe an der Oberfläche der Faser sind verdampft und diffundieren bei Raumtemperatur nur sehr langsam aus dem Inneren der Faser nach außen. Obwohl also noch ausreichend Duftstoff in der Faser enthalten ist muss dieser für einen Dufteindruck „aktiviert“ werden. In einem Textil hat dies Vorteile, da hier die Duftfreisetzung erst wieder mit Erwärmen (Körperwärme) der Faser fortschreitet. Bei einer Lagerung der Fasern bei 40 °C wird dieses Verhalten nicht beobachtet. Die Diffusion der Duftstoffe an die Faseroberfläche ist schnell und es wird ein deutlich stärkerer Dufteindruck erhalten. Auch nach 3 Monaten ist der Speicher der Duftstoffe im Inneren der Faser noch nicht erschöpft.



**Dufteindruck der Faser nach offener Lagerung über 3 Monate bei Raumklima und stabil 40°C (Skala 1-6).**

- **Waschstabilität**

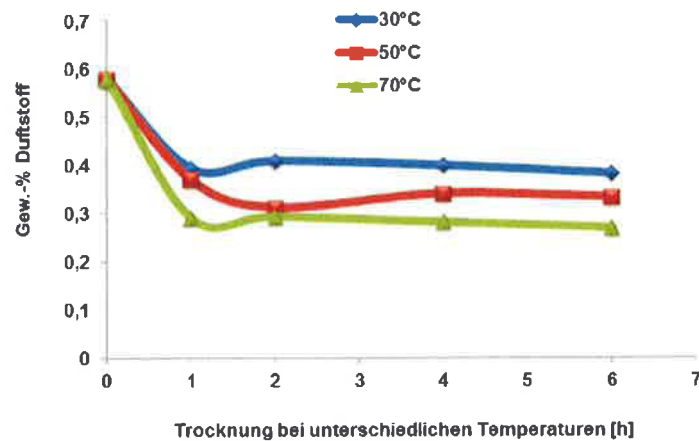
Es wurde bereits gezeigt, dass der Gesamtduftstoffgehalt durch Wäschen in einer Waschmaschine sehr schnell sinkt. Bereits nach einer Wäsche bei 40 °C sind zwischen 60 und 80 % des ursprünglichen Duftstoffes aus der Faser ausgetragen. Nach mehr als 5 Wäschen sind nur noch Spuren des Duftstoffes analytisch nachweisbar. Die nachfolgend dargestellte olfaktorische Bewertung der Fasern auf der detaillierten Skala von 1-9 hingegen zeigt, dass die Düfte von Testpersonen auch nach 10 Wäschen noch sehr gut wahrgenommen werden. Dies gilt sowohl für Fasern mit Einzelduftstoffen als auch für Fasern mit den Duftstoffgemischen.



**Dufteindruck der Faser nach Wäsche für verschiedene Duftstoffmischungen und Einzelduftstoffe (Skala 1-9).**

Der Widerspruch zwischen dem analytischen Wirkstoffgehalt und der Bewertung der Duftintensität lässt sich durch die Spezifik des Tests erklären. Für die olfaktorische Bewertung werden die Proben für längere Zeit luftdicht gelagert bis sich ein Gleichgewicht mit der Atmosphäre ausgebildet hat. Selbst wenn nur noch kleinste Spuren des Duftstoffes in der Faser vorhanden sind bildet sich eine ausreichende Konzentration in der Atmosphäre des Prüfbehälters. Die sehr geringe Geruchsschwelle des Menschen genügt dann einen Dufteindruck wahrzunehmen. Wenn die Einstellung des Gleichgewichtes nicht abgewartet wird, werden bereits nach wenigen Wäschen die Duftstoffe nicht mehr wahrgenommen. Auch wenn die olfaktorische Bewertung eine gute Waschstabilität der Duftwirkung ergibt bedeutet dies nicht, dass der Dufteindruck unter realen Bedingungen so empfunden wird. Die Waschstabilität der Fasern ist demnach als unzureichend zu betrachten.

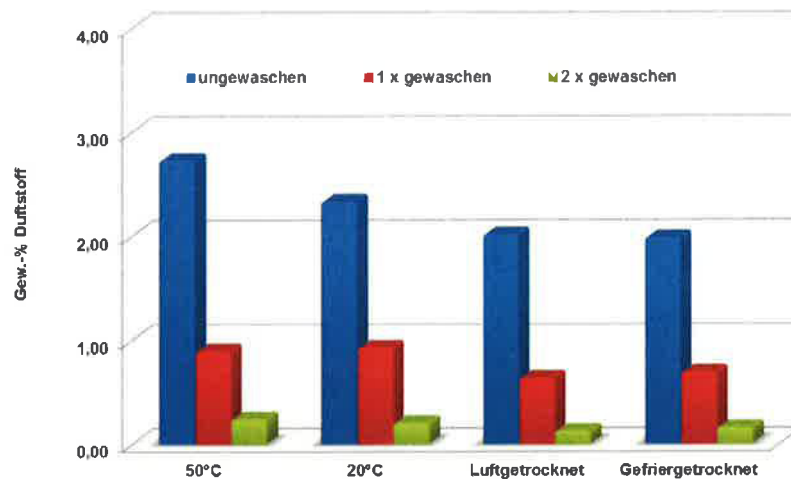
Neben der Wäsche in der Waschmaschine ist die anschließende Trocknung der Fasern oder der späteren Textilien eine weitere mögliche Quelle für Duftstoffverluste. Die Lagerung der trockenen Fasern bei 40 °C über einen langen Zeitraum war aus Sicht der Duftwirkung unproblematisch. Tatsächlich aber geht bei der Lagerung von bereits trockenen Fasern oder Textilien bei erhöhter Temperatur zunächst Duft verloren.



**Duftstoffverlust bei der Lagerung im Umlufttrockner (Citronitril).**

Erst nach einiger Zeit stabilisiert sich der Duftstoffgehalt je nach Temperaturniveau. Es entsteht der Eindruck, dass zunächst oberflächlich anhaftendes Citronitril verloren geht und anschließend (nach 2 Stunden) die langsame Freisetzung aus dem Paraffinspeicher einsetzt.

Im Gegensatz dazu hat die Trocknung der Fasern direkt nach deren Herstellung wenig Einfluss auf den Duftstoffgehalt. So ergibt die Trocknung bei 20 °C, 50 °C oder gar eine Gefriertrocknung vergleichbare Ergebnisse. Die so erhaltenen Fasern unterscheiden sich auch nicht in ihrer späteren Waschstabilität. Für die Herstellung der Stapelfasern unter produktionsnahen Bedingungen können daher die etablierten Heißlufttrockner verwendet werden. Die Temperatur wird aber aus Sicherheitsgründen von den üblichen 120 °C auf 50 °C abgesenkt. Dies ist möglich, reduziert aber die Kapazität der Lyocelllinie deutlich.



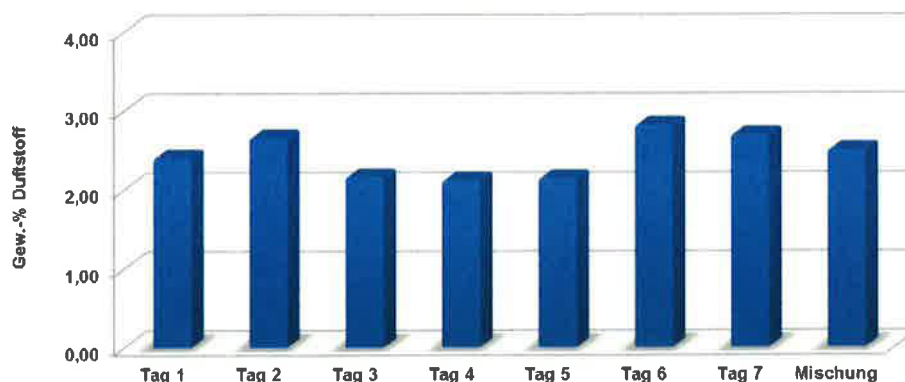
**Wiederfindung des Duftstoffs nach Wäschen (Citronitril, Die Fasern wurden bei der Herstellung unterschiedlich getrocknet).**

- **Textile Kette von der Stapelfaser zum textilen Produkt**

Für einen Scale up der Lyocell-Duftfaser aus dem Labormaßstab in einen produktionsnahen Pilotmaßstab wurde der Einzelduftstoff Citronitril und eine kommerzielle Duftmischung ausgewählt. Der Duftstoff Citronitril ist ideal aufgrund seiner einfachen Analyse mit HPLC und seiner vorteilhaften Eigenschaften (niedriger Dampfdruck und geringe Wasserlöslichkeit). Die folgende Tabelle fasst die Spinnbedingungen und resultierenden textilphysikalischen Parameter zusammen.

Die Duftstofffasern dieses Types konnten sicher ausgesponnen werden. Die textilphysikalischen Parameter sind zufriedenstellend. Fasern mit einer Trockenreißkraft > 20 cN/tex garantieren eine gute Weiterverarbeitung. Grundsätzlich kommt es zu einer recht starken Freisetzung der Duftstoffe, so dass zusätzliche Abluft- und Absaugungsanlagen notwendig sind. Der starke Duftermission wird von den Arbeitern als Negativ empfunden.

Lyocell-Duftfaser	Citronitril	Duftstoffmischung
Kapazität Faser / h	0,8 kg	0,8 kg
Feinheit [dtex]	1,7	1,53
Reißkraft [cN]	4,31	3,73
Dehnung [%]	10,7	10,1
Trockenreißkraft [cN/tex]	25,5	24,4
Schlingenreißkraft [cN/tex]	6,66	7,1
Zusammensetzung	Feststoffgehalt der Spinnlösung: 13 % 57 % Cellulose 17,2 % RT21 11,5 % Schichtsilikat 8,1 % Pyr. Kieselsäure 5,7 % Duftstoff	
Spinnbedingungen	Zieltiter 0,17 tex; Luftspalt 6 mm; ohne Anblasung; Abzugsgeschwindigkeit : 33 m/min; Temperaturen : 90 / 80 °C (Spinnlösung / Spinnbalken); Spinnndüsen 120 µm; Waschmodule 20°C; Schnitt 38 mm; Trocknung 50 °C; Präparation Afilan	



**Wiederfindung des Duftstoffs in der Faser bei der kontinuierlichen Herstellung über 7 Tage (Citronitril).**

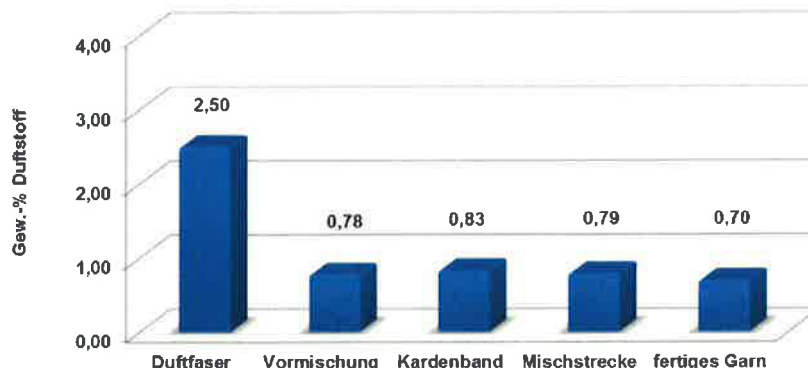
In den Waschbädern und wässrigen Prozessströmen wurde kein Duftstoff gefunden. Durch die geringe Wasserlöslichkeit gelangen die Duftstoffe entweder in die Faser oder verdampfen. Der Gehalt an Citronitril in der fertigen Faser war während der Produktion



über mehrere Tage konstant. Dies ist ein Zeichen für eine stabile Spinnlösung ohne zeitliche Entmischungen.

Von den Fasern mit der Duftmischung konnten keine Untersuchungen zur Beladung mit Duftstoff durchgeführt werden. Der gute Spinnprozess und die guten textilphysikalischen Parameter legen aber ein vergleichbares Ergebnis wie bei Citronitril nahe.

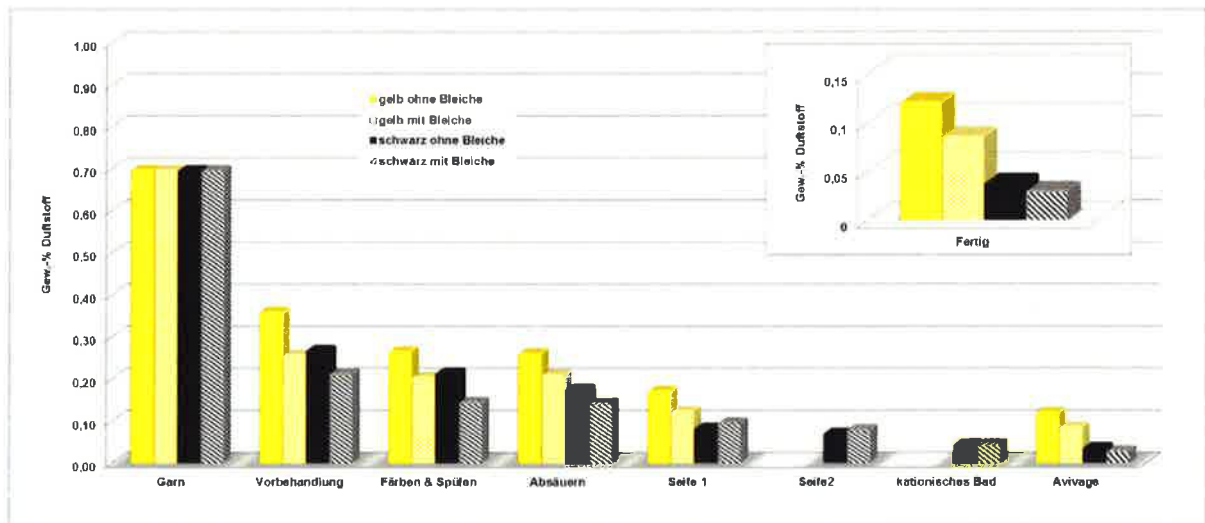
Aus den erhaltenen Fasern wurde durch Abmischen mit Baumwolle von der Firma Leinefelder Yarn verschiedenes Garn erzeugt. Für die Lyocell-Duftfasern wurde die maximal mögliche Konzentration im Garn verwendet. Nach Vorversuchen des Garnherstellers waren 30 % absolut im Garn möglich. Sowohl die Faser mit Citronitril als auch die Faser mit der Duftmischung wurden mit 70 % Baumwolle (LS) zu Stärken Nm 60/1 bzw. Nm 60/2 versponnen. Nach Aussagen des Garnerzeugers kommt es auch während der Verarbeitung zum Garn zu einer recht starken Duftfreisetzung. Die starken mechanischen Belastungen bei der Garnerzeugung kann dieses Verhalten erklären. Insgesamt handelt es sich aber nur um Spuren des Duftstoffes die hier freigesetzt werden. Der Gehalt der Duftstoffe in der Faser wird kaum vermindert. Das Gleiche sollte für die erhaltenen Garne mit der Duftstoffmischung gelten.



**Wiederfindung des Duftstoffs bei der Garnherstellung (Citronitril, ab der Vormischung wurde die Duftfaser mit Baumwolle im Verhältnis 30/70 verarbeitet).**

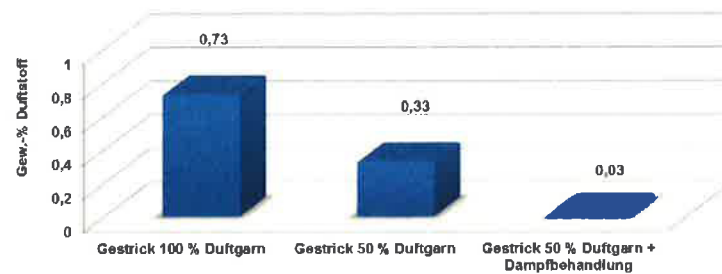
Diese Funktionsgarne wurden Färbeversuchen unterzogen. Die Färbeversuche wurden analytisch begleitet. Die Färbung der Garne mit Duftstoffen ist unter den klassischen Bedingungen der Färbung von Baumwollgarnen nicht realisierbar. Mindestens 80% der Duftstoffe gehen bei diesem Prozess verloren. Die Verwendung einer Bleiche oder die Art des Farbstoffes hat darauf nur sehr wenig Einfluss. Dieses Ergebnis muss akzeptiert

werden und es bleiben als Ausweg nur die Spinnfärbung der Lyocellstapelfasern oder die Verwendung von ungefärbten Garnen.



**Wiederfindung des Duftstoffs nach Stufen der Garnfärbung (Citronitril, Baumwollfärbung mit und ohne Vorbleiche).**

Die Weiterverarbeitung zu textilen Flächen erfolgte durch die Firma Strumpfwerk Lindner und die Firma Nagel Textil. In beiden Fällen wurden Strickschläuche hergestellt. Dabei sind textile Flächen mit unterschiedlichen Mischungen aus Duftgarn, antibakteriellem Silbergarn (siehe weiter unten) und Baumwollgarne zur Verdünnung entstanden. Die Verarbeitung der Duftgarne stellt keine neuen Herausforderungen an die Einstellung der klassischen Rundstrickmaschinen. Die Verarbeitung ist ohne technische Probleme gelungen. Die Verarbeitung der Duftgarne ist auch zu 100 % möglich. Durch die mechanischen Kräfte beim Stricken entsteht auch hier eine vermehrte Geruchsemission. Wie bei der Herstellung der Garne ist der Duftstoffgehalt der Produkte aber konstant. Definitiv auszuschließen ist eine Heißdampfbehandlung der fertigen Gestricke. Dies führt zu starken Verlusten der eingebrachten Duftstoffe.



**Wiederfindung des Duftstoffs in Gestricken (Citronitrilgarn, ungefärbt, Duftgarn mit 30 % Duftfaser).**

- **Restlösemittel aus dem Lyocellprozess**

Diese Untersuchung dient zunächst der möglichst schonenden Entfernung des Lösungsmittels NMMO aus der Faser. Aus dem Lösemittelgehalt der Faser wird sehr deutlich, dass der Anteil bis zu 5-fach höher als bei vergleichbar behandelten Lyocellfasern liegt (siehe folgende Tabelle). Das verwendete Trägersystem mit Paraffin wirkt demnach auch als Speicher für das Lösungsmittel. Die Tabelle zeigt, dass weitere Waschstufen bei Lyocellfasern üblicherweise eine Verbesserung erzielen. Eine intensive Wäsche der Fasern bei erhöhter Temperatur oder gar unter Druck kann aufgrund der empfindlichen Duftstoffe nicht erfolgen. Daraus ergibt sich, dass ein Wert von etwa 100 – 200 ppm NMMO in der Duftfaser akzeptiert werden muss.

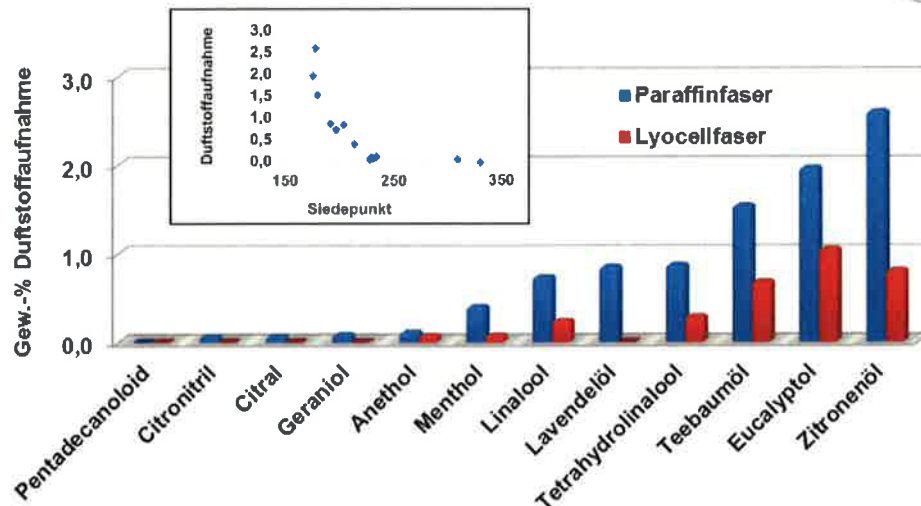
Faser	NMMO [ppm]	Methylmorpholin [ppm]	Morpholin [ppm]
Lyocellfaser 1. Waschstufe	230	97	38
Lyocellfaser 2. Waschstufe	150	54	24
Lyocellfaser 3. Waschstufe	95	37	13
Duftstofffaser Duftstoffmischung 1. Waschstufe	200 - 1150	650 - 1045	
Duftstofffaser Citronitril 1. Waschstufe	230	57	
Duftstoffgarn Citronitril	140	12	
Gestrick Citronitril	43	2	
Gestrick Citronitril nach 10 Wäschen	24	3	

Dieser NMMO-Gehalt reduziert sich anschließend noch weiter durch die Verdünnung im Garn, also durch Verdünnung mit Baumwolle, durch Verdünnung mit anderen Garnen bei der Textilherstellung und durch Waschen des Textils.

- **Alternativer Ansatz für die Beladung mit Duftstoffen**

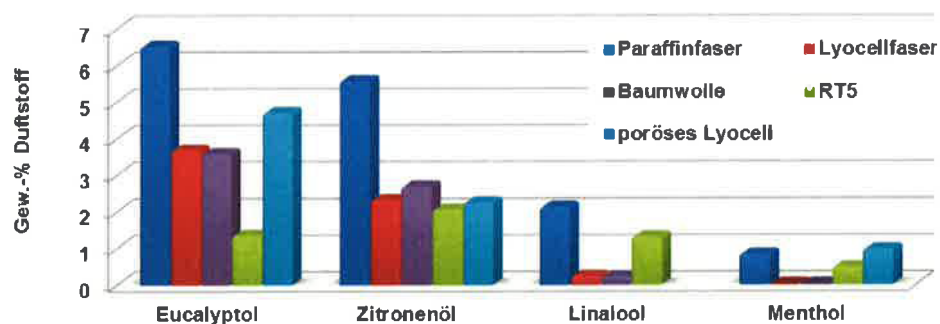
Die Erkenntnis, dass ein Großteil der Duftstoffe durch textile Prozesse wie Färben oder Dämpfen aus der Faser ausgetragen wird, zeigt, dass eine Beladung der Fasern nach diesen Prozessen von Vorteil wäre. Denkbar ist dabei eine Beladung von Fasern, fertigen Garnen oder Textilien welche die Lyocellfaser mit lipophilem Träger aber noch keine Duftstoffe enthalten. Die enthaltenen Paraffine, Öle oder Waxe sind unempfindlich gegenüber Prozessen wie Färbung. Eine Beladung sollte vor allem mit leichtflüchtigen Duftstoffen unter Druck und erhöhter Temperatur möglich sein. Diese Idee ist aus den Ergebnissen des Projektes entstanden. Diese Methode war nicht Teil der ursprünglichen Strategie. Weil die Ergebnisse aber die Möglichkeiten der Lyocell-Duftfasern mit lipophilem Speicher vervollständigen sind sie als Ergebnis des Projektes anzusehen.

Für die Untersuchung wurden Lyocell-Stapelfasern mit der Zusammensetzung: 40,9 % Cellulose, 45 % lipophiler Träger (Parafol 18) und 14,1 % pyr. Kieselsäure + Schichtsilikat verwendet. Als Vergleichsfasern wurden reines Lyocell, Baumwolle, eine poröse Lyocellfaser und eine Lyocellfaser mit 20 % lipophilem Träger RT5 verwendet. Die Fasern wurden in abgeschlossenen Behältnissen bei 100 °C einer gesättigten Atmosphäre des Duftstoffes ausgesetzt. Die Duftstoffaufnahme wurde gravimetrisch verfolgt. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis für eine große Anzahl an Duftstoffen nach 3 Stunden Beladung.

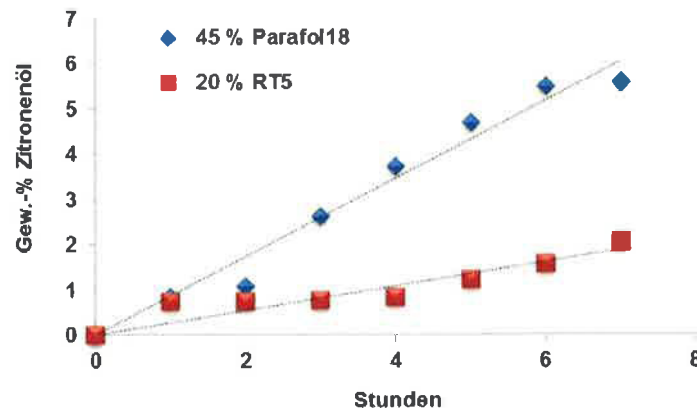


**Duftstoffaufnahme von Lyocell und Lyocellfunktionsfaser mit Paraffinkern (Paraffinfaser zur Vereinfachung) in einer gesättigten Duftstoffatmosphäre (100°C, 3 Stunden)**

Im Gegensatz zu den bisherigen Lyocellfasern mit Duftstoffen sind für diese Methode Duftstoffe mit hoher Flüchtigkeit besser geeignet. Sie verdampfen leichter und werden so leichter über den Dampfraum in die Faser eingebracht. Sehr deutlich ist der Vorteil der Paraffindepots in der Faser gegenüber der klassischen Lyocellfaser zu erkennen. Etwas genauer lässt sich das Verhalten nach 7 Stunden Beladung nach der gleichen Methode analysieren.



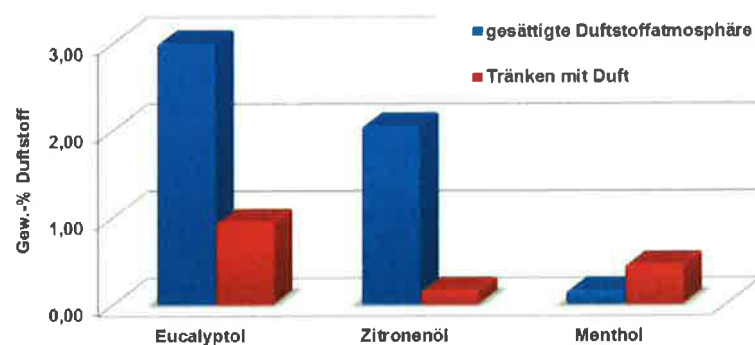
**Duftstoffaufnahme von Baumwolle, Lyocell und Lyocellfunktionsfaser mit Paraffinkern (RT5 und Parafol 18) in einer gesättigten Duftstoffatmosphäre (100°C, 7 Stunden)**



**Duftstoffaufnahme von Lyocellfunktionsfaser mit Paraffinkern (RT5 oder Parafol 18) in einer gesättigten Duftstoffatmosphäre bei 100°C.**

Alle Fasertypen nehmen leichtflüchtige Duftstoffe unter diesen Bedingungen auf. Dies gelingt mit dem Paraffinspeicher Parafol 18 aber deutlich besser als ohne Paraffinspeicher. Das Paraffin RT 5 hingegen ist nur bei Menthol und Linalool besser als Fasern ohne Paraffin. Die poröse Lyocellfaser ist eine Faser bei der das enthaltene Paraffin durch Extraktion entfernt wurde. Diese poröse Gerüstfaser nimmt eine Mittelstellung ein.

Die gravimetrisch ermittelten Duftstoffgehalte liegen in der gleichen Größenordnung wie die Ergebnisse von HSGC-Messungen der Faserextrakte nach der Beladung. Alternative Beladungsformen wie das Tränken der Fasern mit Duftstoffen oder Duftstofflösungen zeigt deutlich geringere Effizienz.

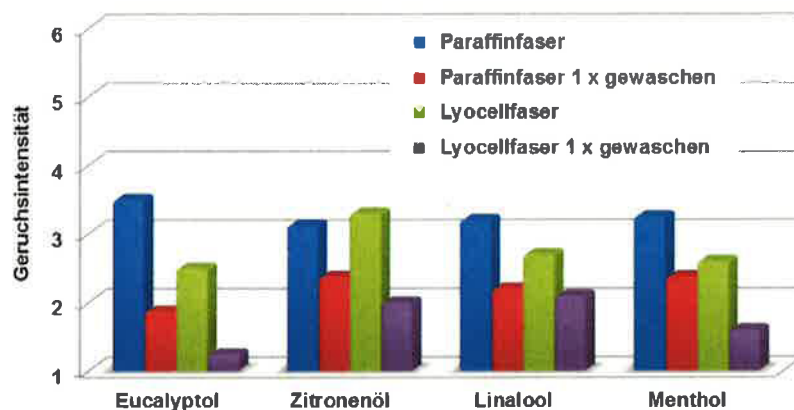


**Vergleich der Duftstoffaufnahme von Lyocellfunktionsfasern mit Paraffinkern.**

Bereits nach einer textilen Wäsche war in keiner der Fasern Duftstoff analytisch nachweisbar. Die leichtflüchtigen Duftstoffe wie Eucalyptol oder Limonen (Zitronenöl)



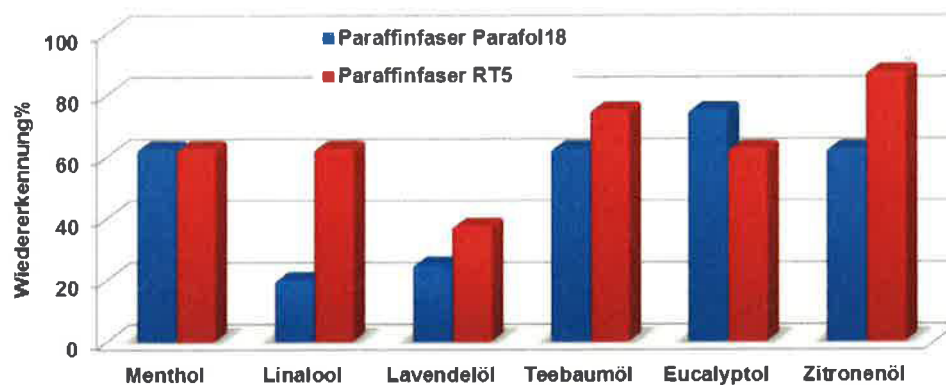
werden gut aufgenommen aber auch schnell wieder abgegeben. Bei der Bewertung der Geruchsintensität durch ein Testkollektiv ergibt sich erneut, dass ein Teil der Testpersonen die Duftstoffe nach Wäsche der Fasern noch wahrnimmt, obwohl diese analytisch nicht mehr nachweisbar sind.



**Dufteindruck der Faser nach Wäsche (Vergleich zwischen Lyocellfunktionsfaser mit Paraffinkern und klassischer Lyocellfaser (Skala 1-6).**

Während den frischen Fasern noch ein deutlicher Geruch zugeordnet wird, ergeben die gewaschenen Fasern kaum noch Duftstoffe ab. Die Fasern mit Paraffinspeicher zeigen Vorteile, welche aber weniger deutlich ausfallen als erwartet. Des Weiteren wird bei der ungewaschenen Faser der Duftstoff zu mehr als 60 % richtig wiedererkannt und zugeordnet. Nach einer Wäsche werden nur noch 20 – 40% der Duftstoffe richtig erkannt. Die Waschpermanenz der Duftstoffe ist demnach noch geringer als bei der bisher geschilderten Methode der Duftstoffintegration. Dies liegt aber an der Tatsache, dass hier die flüchtigen Duftstoffe verwendet werden.

Interessant ist die Tatsache, dass die Duftstoffe trotz geringerem Duftstoffgehalt in der Fasern mit RT 5 als lipophilem Speicher besser erkannt werden (Wiedererkennung) als bei den Fasern mit Parafol 18.



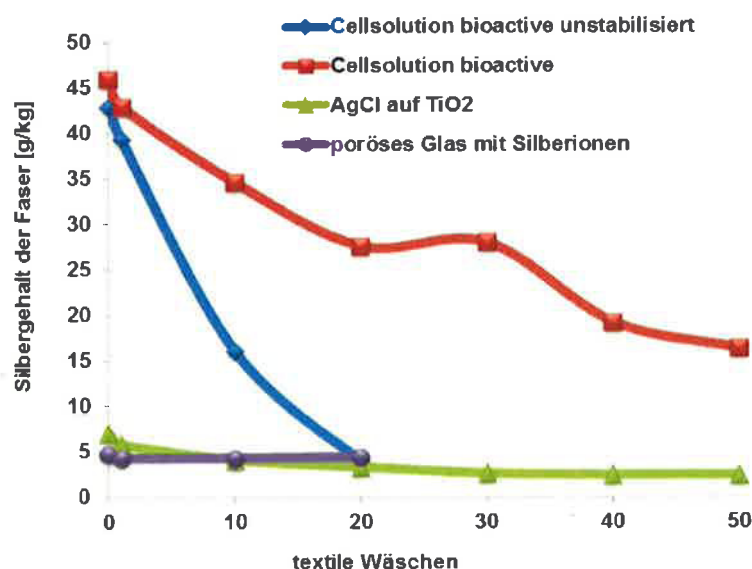
**Anteil des Prüfkollektivs welches bei der Geruchsbeurteilung die Art des Duftstoffes richtig zuordnet und somit richtig wiedererkennt (Beladung in gesättigter Duftstoffatmosphäre bei 100°C).**

- **Die antibakterielle Komponente**

Ziel des Projektes ist die Integration einer antibakteriellen Komponente in das Garn oder das fertige Textil. Dies ergänzt die Wirkung der Duftfaser ideal. Zur Realisierung werden ebenfalls Lyocellfasern verwendet. Dabei gibt es die etablierten Lyocellfasern mit integriertem Ionenaustauscher, welcher mit Silber beladen wird. Alternativ wurde dieses Vorhaben auch dafür genutzt 2 Alternativen zu testen. Dies sind zum einen ein kommerzielles  $\text{TiO}_2$ -Pulver welches mit 15 %  $\text{AgCl}$  beladen ist und zum anderen ein gemahlenes poröses Glas welches mit Silberionen beladen ist. Beide Substanzen sollen im Lyocellprozess direkt in die Lyocellfaser eingesponnen werden. Gesucht wird eine Silberverbindung welche das Silber nur sehr langsam freigibt und somit mit einer geringeren Ausgangskonzentration an Silber im Textil auskommt. Außerdem ergeben die neuen Silberadditive die Möglichkeit Fasern Feinheit von 1,7 dtex anstatt der bisherigen 6,7 dtex herzustellen. Die erhaltenen Fasern zeigen sehr gute textilphysikalische Parameter im Fall des Additives  $\text{AgCl}$  auf  $\text{TiO}_2$  und ausreichende im Fall des Additives poröses Glas.

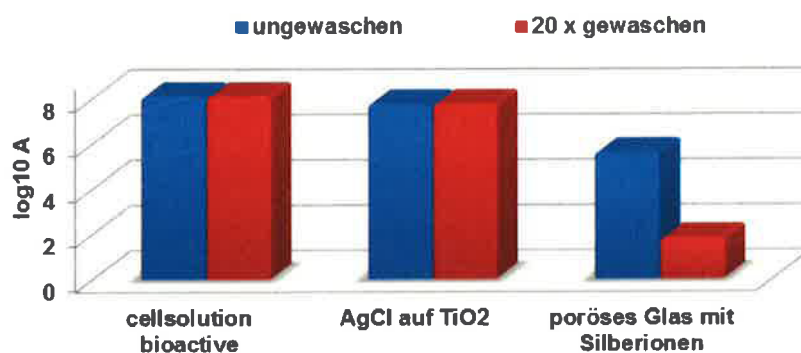
Lyocell-Silberfaser	Ionenaustauscher Silberbeladung	TiO <sub>2</sub> mit AgCl	Poröses Glas mit Silberbeladung
Silbergehalt in der Faser	Variabel Bis 50 g/kg	Variabel Bis 50 g/kg	Variabel Bis 5 g/kg
Feinheit [dtex]	6,7	1,58	1,83
Reißkraft [cN]		7,3	4,41
Dehnung [%]		11,5	6,36
Trockenreißkraft [cN/tex]		46,5	23,1
Schlingenreißkraft [cN/tex]		8,57	5,6

Die Freisetzungskinetik der unterschiedlichen antibakteriellen Silberfasern wurde durch Messung (RFA) des Silbergehaltes der Fasern nach Wäschen verfolgt. Die klassische Faser (cellsolution active) ist so stabilisiert, dass das Silber über 50 – 100 Wäschen langsam abgegeben wird. Dies garantiert eine dauerhafte antibakterielle Wirkung dieser Faser. Die neue Variante mit AgCl auf TiO<sub>2</sub> gibt ebenfalls langsam Silber an die Umgebung ab, wobei auch nach 50 Wäschen noch 20 – 30 % der Anfangskonzentration erhalten sind. Fasern mit porösen Glas als Additiv hingegen zeigen einen konstanten Silbergehalt.



Freisetzung von Silber aus Lyocellfunktionsfasern mit unterschiedlichem Trägermaterial für Silber.

Bei einem Test der antibakteriellen Wirksamkeit, bei dem 10 % der genannten Fasern in Mischung mit 90 % Lyocell getestet wurden, zeigt sich, dass die Fasern mit Silber in porösem Glas nach Wäschen nur schwach antibakteriell sind. Wenn kein Silber freigesetzt wird kann kein oberflächlicher Kontakt mit den wirksamen Silberionen eintreten. Ein Test des zytotoxischen Potentials der Fasern zeigt hingegen, dass die Fasern mit guter Silberfreisetzung eine starke zytotoxische Wirkung aufweisen. Die Fasern mit silberbeladenem porösem Glas hingegen zeigten keine Zytotoxizität. Es sind demnach Fasern mit denen eine schwache antibakterielle Wirkung oder bakteriostatische Wirkung ohne den Nachteil der Zytotoxizität erreicht werden kann.



**Antibakterielle Wirksamkeit der 3 Lyocellsysteme mit Silber.**

Für das Projekt wurden erfolgreich gefärbte Garne der Silberfasern (cellsolution bioactive und AgCl auf TiO<sub>2</sub>) mit vertretbaren Verlusten an Silber hergestellt. Für eine Vereinheitlichung mit den Duftgarne wurden Feinheiten von Nm 50/1 ersponnen.

Anteil Silberfaser im Garn	Farbe	Silber [g/kg]
6 % Lyocellfaser mit AgCl auf TiO <sub>2</sub>	blau	0,17
6 % Lyocellfaser mit AgCl auf TiO <sub>2</sub>	eis	0,18
6 % Lyocellfaser cellsolution active	ungefärbt	2,83
6 % Lyocellfaser cellsolution active	schwarz	1,95

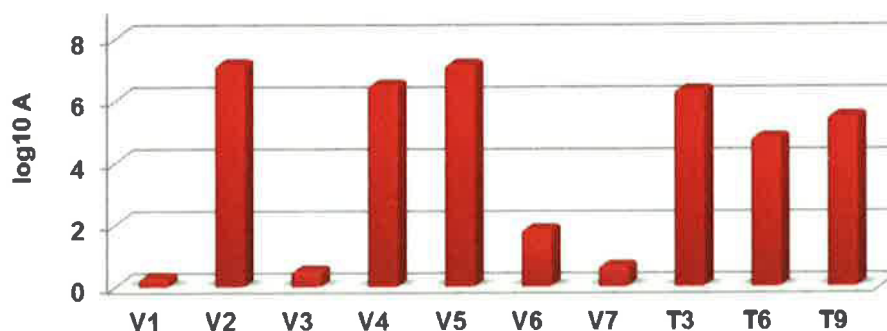
- **Untersuchungen an fertigen textilen Erzeugnis**

Sowohl die Garne mit Lyocell-Duftfasern als auch die Garne mit Lyocell-Silberfasern konnten erfolgreich zu textilen Flächen durch Stricktechnik verarbeitet werden. Dabei konnten die Garne in allen Verhältnissen zueinander und in Verdünnung mit Baumwollgarn verarbeitet werden.

Unter anderem wurden folgende Mischgestricke hergestellt. Dabei sind Garne mit dem Einzelduftstoff Citronitril (I) und mit einer komplexen Duftstoffmischung (II, III – geringere Konzentration) verwendet worden.

ANTEIL:	Baumwolle	Duftgarn	Paraffingarn	Silbergarn
V1	100			
V2	50			50 (a)
V3	50		50	
V4			50	50 (a)
V5			75	25 (a)
V6				100 (b)
V7				100 (c)
T1		100 (I)		
T3		50 (I)		50 (a)
T4		100 (II)		
T6		50 (II)		50 (a)
T7		100 (III)		
T9		50 (III)		50 (a)

I Citronitril, II / III Duftstoffmischung, a cellsolution active schwarz, b/c AgCl auf TiO<sub>2</sub> blau/eis



**Antibakterielle Wirksamkeit der hergestellten Muster mit Lyocellfunktionsgarnen.**

Der Test der antibakteriellen Wirksamkeit an den Gestriken ergibt, dass die Garne mit der klassischen Faser cellsolution active zuverlässig wirken. Dies ist unabhängig davon ob die Garne mit Duftgarnen, Baumwolle oder Paraffinfaser gemischt werden. Auch bei einem Anteil von nur 25 % (V5) wird eine zuverlässige Wirkung erzielt. Die Gestricke (V6, V7) mit dem Silbergarn auf der Basis von  $\text{AgCl/TiO}_2$  hingegen zeigen nur eine sehr schwache bakteriostatische Aktivität. Da die Vorversuche eine vergleichbare antibakterielle Wirksamkeit der beiden Systeme ergeben hatten, liegt nahe, dass die Mobilität der Silberionen durch den Färbeprozess der Garne verloren geht.

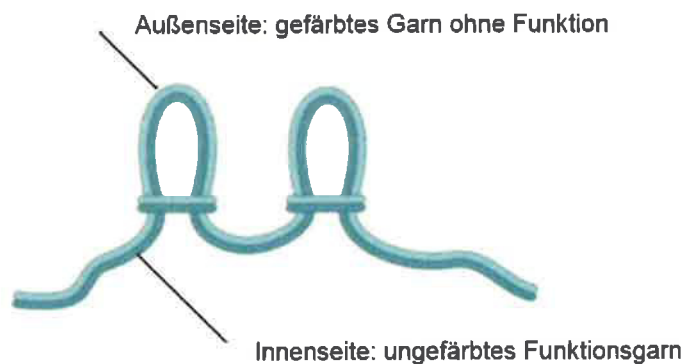
Die zytotoxischen Eigenschaften der Gestricke sind sehr gut erklärbar. Alle Gestricke die Silberlyocellfasern enthalten zeigen ein zytotoxisches Potential. Dies hatte sich bereits aus den Vorversuchen an den Fasern ergeben. Weiterhin besitzen alle Gestricke mit gefärbten Garnen ein zytotoxisches Potential. Dies betrifft sowohl die Baumwollgarne als auch die Garne mit Paraffinfaser. Diese negative Wirkung lässt durch Waschen der Textilien schnell nach. Überraschenderweise zeigen die Gestricke aus 100 % Lyocellfaser mit Duftstoffen keinerlei zellschädigende Reaktionen. Sowohl die Reste des Lyocelllösungsmittels (NMMO, Morpholin, Methyl-morpholin) als auch die unterschiedlichen Komponenten der Duftmischungen als auch der lipophile Träger Paraffin tragen nicht zu einer zytotoxischen Wirkung bei. Diese Duftstoffgarne sind allerdings ungefärbt.

Die Konzentration der Duftstoffe in den Gestriken verhält sich analog den Voruntersuchungen an den Fasern. Durch textile Wäschen wird der Duftstoff schnell aus dem Textil ausgetragen. Weiterhin dürfen die Gestricke laut der Voruntersuchungen keiner Dampfbehandlung unterzogen werden. Beide Ergebnisse erschweren einen unproblematischen Einsatz in textilen Erzeugnissen. Bei der Lagerstabilität der Duftstoffe gibt es ebenfalls keine Veränderungen gegenüber den Ergebnissen der Vorversuche. Im verpackten Zustand bleiben die Duftstoffe sehr lange erhalten. Bei offener Lagerung geht der Dufteindruck mit der Zeit zurück. Dabei gehen aber nur die oberflächlichen Anteile der Duftstoffe verloren. Durch eine „Reaktivierung“, also durch Befeuchten, mechanische Belastung oder durch eine Temperaturerhöhung diffundieren erneut Duftstoffe aus dem Inneren an die Faseroberfläche.

Die ersten Ergebnisse mit Gestriken zeigen wie die Anforderungen an ein mögliches Textil mit den beabsichtigten Funktionen antibakteriell und duftabgebend erreicht werden können. Dafür müssen mindestens 25 % antibakterielles Lyocellgarn und so viel wie



möglich Duftstoffgarn eingesetzt werden. Da eine Färbung der Duftstoffgarne nicht möglich ist, kann eine textile Verarbeitung nur mit spinngefärbten Stapelfasergarnen, Melangegarnen mit flockgefärbter Fremdfaser oder mit rohweißen Garnen erfolgen. Eine Möglichkeit sind Gestricke bei der die Funktionsfaser nur auf der Hautseite des Textils zu finden ist. Durch diese „Plattierung“ können gefärbte unfunktionalisierte Garne auf der Außenseite, also auf der Sichtseite, liegen und die Duftgarne und Silbergarne liegen innen. Für helle Farbtöne des Textils genügen in diesem Fall rohweiße Funktionsgarne und für dunkle Farbtöne dunkel/schwarz spinngefärbte Funktionsgarne.



**Strumpfwaren die durch Plattierungstechnik auf der Innenseite aus Duftgarn (Citronitril, Duftstoffmischung) und antibakteriellem Lyocellgarn bestehen.**



Durch die geschilderte Plattierung wurden Strumpfwaren mit der geforderten antibakteriellen Funktion und Duftfunktion erhalten. Dabei wurde das Duftgarn auf der Innenseite des Schaftes verarbeitet (50/50) und das Silbergarn auf der Innenseite der Sohle (50/50). Die Verlagerung der Funktion auf die Innenseite des Textils macht die Funktionen besonders effektiv. Die Duftfreisetzung wird durch die Körpertemperatur aktiviert und die antibakterielle Komponente liegt auf der Haut. Insgesamt ist die Duftwirkung sehr stark und sehr langanhaltend. Der Anteil an Duftgarn kann für eine ausreichende Wirkung noch reduziert werden. Auch nach Wochen und Monaten verbreiten diese Strumpfwaren den integrierten Duft nach Citrus (Citronitril) oder einen frischen Wäscheduft (Duftmischung). Diese Duftwirkung wird auch noch nach 2 – 3 schonenden textilen Wäschen während des Tragens des Textil wahrgenommen.

### 3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages

Zielsetzung im Antrag	Bewertung der erzielten Ergebnisse
<b>Duftauswahl und Duftanalytik:</b> <b>Auswahl geeigneter Duftstoffe für den Prozess und Sicherstellung der Duftstoffanalytik</b>	<p>Durch gezielte Vorauswahl ist es gelungen geeignete Duftstoffe auszuwählen. So sind Duftstoffe mit hohem Schmelzpunkt, niedrigem Dampfdruck und geringer Wasserlöslichkeit geeignet. Auch spezielle Duftmischungen die mit dem Lyocellprozess kompatibel sind wurden gefunden.</p> <p>Für eine nachträgliche Beladung sind auch leichtflüchtige Duftstoffe und Duftöle geeignet. Alle ermittelten Duftstoffe sind preiswert und verfügbar.</p> <p>Die instrumentelle Bestimmung der Konzentration in der Faser ist für einige ausgewählte Duftstoffe realisiert.</p>

<b>Duftfaseroptimierung I</b> <b>(Mischstufe, Dispergiermedium):</b> <b>Auswahl der Einmischung im Lyocellprozess und Auswahl geeigneter Stabilisatoren</b>	<p>Zu welchem Zeitpunkt die Duftstoffe in die Spinnlösung eingebracht werden hat keine Einfluss auf den Gesamtduftstoffgehalt in der Faser und die anschließende Freisetzung. Es kann daher der übliche Weg ohne dynamisches Mischaggregat verwendet werden.</p> <p>Bei den anorganischen Stabilisatoren für die Faser können pyrogene Kieselsäure und Schichtsilikate verwendet werden. Das Verhältnis und der Gesamtgehalt dieser Additive konnte für eine optimale Speicherwirkung der Faser für Duftstoffe optimiert werden.</p>
<b>Duftfaseroptimierung II</b> <b>(Träger- und Depotschubstanz):</b> <b>Suche nach optimalem lipophilen Trägern</b>	<p>Es wurden eine große Anzahl möglicher lipophiler Träger für die Speicherung der Duftstoffe in der Lyocellfaser untersucht. Einbezogen wurden Paraffine mit Schmelzpunkte zwischen 5 und 50 °C sowie natürliche Öle und Waxe. Die besten Ergebnisse wurden mit Paraffin im Schmelzbereich 20 – 30 °C gefunden. Höhere/Tiefere Schmelzpunkte haben Nachteile. Natürliche flüssige Öle sind ebenfalls zur Speicherung der Duftstoffe geeignet.</p> <p>Mit diesem Paraffin wurde eine gute Spinnbarkeit, gute Fasereigenschaften, eine gute Verarbeitbarkeit erreicht. Die geforderte Waschstabilität konnte nicht erreicht werden.</p>
<b>Duftfaseroptimierung III</b> <b>Avivage, Nachbehandlung):</b> <b>Suche nach geeigneter Avivage und schonender Nachbehandlung</b>	<p>Gegenüber der klassischen Lyocell Faserproduktion können nur schonende Trocknungsbedingungen angewendet werden. Weiterhin ist nur eine schonende Wäsche der Fasern möglich. Dabei werden leicht höhere Restlösemittelgehalte in der Faser akzeptiert. Bei Beachtung dieser Punkte ist die Produktion der Duftfasern auf Lyocelllinien erfolgreich.</p> <p>Die Verwendung der Avivage hat keinen Einfluss auf die Freisetzung der Duftstoffe gezeigt. Daher können die bekannten Avivagen zur Gewährleistung einer guten Weiterverarbeitung verwendet werden.</p>

<b>Scale up der optimalen Zusammensetzung</b>	Der Scale up ist ohne weitere Anpassungen der Zusammensetzung gelungen. Es konnten ausreichende Mengen für die Garnerzeugung (> 30 kg Lyocellstapelfaser mit Duft) gefertigt werden. Die geplante Reduktion von Restlösemittel mit Druckextraktionen war nicht möglich.
<b>Garnerzeugung, textile Flächen ohne Verlust der Funktionalität</b>	Die Garnerzeugung ist mit ca. 30 % Duftgarn und 70 % Baumwolle in den Garnstärken Nm 50 – Nm 68 gelungen. Eine Färbung der Garne war zwar erfolgreich, führt aber zu Verlust von 90 % der Duftstoffe. Eine Färbung der Garne ist daher nicht möglich. Die Verarbeitung dieser Garne auf industriellen Strickmaschinen verläuft Problemlos. Es konnten textile Muster mit unterschiedlichen Anteilen Silbergarn, Duftgarn und Baumwollgarn erzeugt werden. Die Wirkstoffe (Duft, antibakterielles Silber) gehen bei den Prozessen Garnspinnen und Stricken nicht verloren.
<b>Untersuchungen der Funktion an textilen Gebilden:</b> <b>Waschstabilität</b> <b>Trocknungsstabilität</b> <b>Duftmenge</b> <b>NMMO-Gehalt</b> <b>Zytotoxizität</b> <b>Antibakterielle Wirksamkeit</b>	Die erhaltenen textilen Flächen erreichen im Bezug auf antibakterielle Wirksamkeit ausreichende Stabilitäten (Waschstabil, Trocknungsstabil). Die NMMO-Gehalte der Gebilde liegen nach Wäschen im akzeptablen Bereich. Duftgarne und deren Gebilde zeigen keine zytotoxischen Eigenschaften. Gefärbte Garne und vor allem silberhaltige antibakterielle Garne sind zelltoxisch. Die geforderte Stabilität der Duftstoffe über viele textile Wäschen (bis 50) ist nicht erreichbar. Analytisch sind bereits nach 2 textilen Wäschen > 90 % der Duftstoffe aus dem Textil ausgetragen. Eine olfaktorische Analyse der Textilien kann aber auch nach 10 textilen Wäschen eine Duftwirkung nachweisen. Die Konzentrationen sind dann allerdings verschwindend gering und nicht mehr relevant.

<b>Demonstratoren</b>	Es ist gelungen Strumpfwaren mit antibakterieller Wirkung und gleichzeitiger duftfreisetzender Wirkung herzustellen. Dabei konnten Garne verwendet werden, die den Einzelduftstoff Citronitril (Zitrusduft) und eine komplexe Duftmischung (Frischeduft) enthalten. Es ist auch gelungen die ungefärbten Duftgarne durch Plattierung so in das Textil einzubringen, dass nach außen nur gefärbte Garne sichtbar sind.
<b>Erweiterung Duftpotfolio</b>	Die bisher untersuchte Gruppe der Duftstoffe kann unter Beachtung der Mindestanforderungen an die Duftstoffe erweitert werden. So wurde die Einbringung weiterer Duftstoffe mit hohem Siedepunkt und geringem Dampfdruck untersucht. Insgesamt lässt sich auf diese Weise zumindest die Basisnote von Duftmischungen sicher in ein Textil übertragen.

#### **4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan**

##### **Anwendungsbereiche – Zielgruppen – Verwertung - Transfer**

Die ursprüngliche Verwertung der Ergebnisse sah vor allem eine massenmäßige Verwertung von neuartigen Lyocellfunktionsfasern im textilen Bereich vor. Die geschilderte Marktgröße und der mögliche Anteil an Lyocellfunktionsfasern ist beeindruckend. Für die untersuchte Lyocellfunktionsfaser mit gespeicherten Duftstoffen sowie textilen Produkten mit zusätzlich antibakteriellen Eigenschaften bieten sich zahlreiche Teilmärkte:

- Wellnesstextilien mit Duft- und Aromaölen
- Kosmetotextilien mit ätherischen Ölen
- Markenspezifische Textilien mit entsprechenden Markendüften
- Sportbekleidung mit reduzierter Geruchsbildung
- Strumpfwaren mit unterdrückter sowie überdeckter Geruchsbildung

Für all diese Märkte ist es notwendig die vollständige textile Kette von der Duftstoffstapelfaser bis zum fertigen Textil zu durchlaufen. Die Ergebnisse dieses Projektes zeigen, dass dies nur bis zu einem gewissen Grad realistisch ist. So ist es gelungen bestimmte ausgewählte Duftstoffe in die Lyocellfunktionsfaser einzubinden und dort zu speichern. Es wurde weiterhin erreicht, die Duftstoffe so in der Faser zu stabilisieren, dass wenige textile Wäschen unter Erhalt der Duftwirkung möglich sind. Bei der Weiterverarbeitung von der Stapelfaser bis zum fertigen textilen Erzeugnis treten aber vor allem Duftstoffverluste bei den Schritten Garnfärbung und Dampfbehandlung von Textilien auf. Das Projekt verdeutlicht, wie unter diesen Umständen trotzdem textile Erzeugnisse mit den gewünschten Eigenschaften einer Duftfreisetzung entstehen können. Die folgende Tabelle fasst die Möglichkeiten und Grenzen bei der Verwendung von duftstoffbeladenen Lyocellfasern in textilen Erzeugnissen zusammen.

Realisiert	Grenzen
Einbindung von Duftstoffen in Lyocellstapelfasern	Duftöle und leichtflüchtige Duftstoffe weniger geeignet. Von Duftmischungen wird vor allem die Basisnote erhalten
Duftbeladene Lyocellfasern besitzen ausgezeichnete textile Feinheiten und textilphysikalische Parameter	Die besonderen Oberflächeneigenschaften der Faser machen eine Mischung mit anderen Fasertypen im Garn notwendig
Duftwirkung der Fasern auch nach langer Lagerung und einigen textilen Wäschen erhalten	Die Duftstoffe werden nach einigen Wäschen noch gut wahrgenommen. Die tatsächliche Konzentration in der Faser nimmt durch Wäschen aber sehr schnell ab.
Verarbeitung der duftbeladenen Stapelfasern bis zum fertigen Textil	Während die Garnerzeugung und die Erzeugung der Textilien durch Weben oder Stricken keine Verluste an Duftstoffen verursacht, ist eine Garnfärbung und die Textilmachbehandlung oder Ausrüstung nicht möglich
Eine nachträgliche Beladung von Textilien welche Lyocellfunktionsfasern mit Paraffinspeicher enthalten ist möglich	Nachträgliche Beladung mit Duftstoffen gelingt vor allem mit leichtflüchtigen Duftstoffen welche anschließend eine geringe Permanenz und Waschpermanenz aufweisen
Die Kombination von Lyocellfunktionsfasern mit antibakterieller Funktion und Duftbeladung in einem Textil ist möglich	Nur für die antibakterielle Komponente kann eine dauerhafte Wirkung erreicht werden

Die Ergebnisse des Projektes zeigen demnach eine Reihe von Grenzen auf, welche eine massenmäßige Verwertung der neuartigen Funktionsfaser mit Duftwirkung im textilen Bereich erschweren. Obwohl die Liste der textilen Teilmärkte sehr lang ist, in welchen der Einsatz von Textilien mit Freisetzung von Duftstoffen sehr interessant erscheint, ergibt sich nicht automatisch ein großer Absatzmarkt. Jeder Anwendungsbereich erfordert

andere Duftstoffe oder Duftöle und erwartet unterschiedliche Eigenschaften. Nicht alle Märkte können mit Funktionsfasern des gleichen Duftes bedient werden. Damit wird die Herstellung der Funktionsfasern mit Duft sehr individuell und kleinteilig. Mit dem Hintergrund, dass die Fertigung von Lyocellfasern erst ab bestimmten Chargengrößen wirtschaftlich gut darstellbar ist, wird eine breite Anwendung in Textilien erschwert.

Die Einbringung von Duftwirkungen in textile Erzeugnisse hat sich bisher am Markt nicht verwirklicht. Dies liegt daran, dass bisherige Lösungen ebenfalls Nachteile aufweisen. So wurden bisher Cyclodextrinanker, Holfasern und Mikrokapseln als Speicher für Duftstoffe eingesetzt. Während Cyclodextrine nur geringe Waschpermanenz aufweisen und Holfasern eine aufwendige Produktion verlangen, sind Duftstoffe in Mikrokapseln die bisher beste Lösung. Die gefüllten Mikrokapseln werden in der Textilmachbehandlung an die Textilfasern angebunden. Eine Freisetzung der Duftstoffe erfolgt durch mechanische Beanspruchung beim Tragen der Textilien und durch Diffusion durch die Kapselwand. Die größte mechanische Beanspruchung liegt allerdings beim Waschen vor und die Diffusion durch die Kapselwand wird für leichtflüchtige Komponenten bevorzugt. Im Ergebnis werden eine geringe Waschpermanenz und eine schnelle Reduktion des Dufterindrucks auf die schwere Basisnote erhalten.

Durch die Einbindung der Duftstoffe in das Faserinnere im Lyocellprozess sollten diese Nachteile vermindert werden. Die Paraffinspeicher im Faserinneren versprechen eine höhere Stabilität gegenüber mechanischen Einflüssen und die Diffusion aus dem Faserinneren an die Faseroberfläche ist mit längeren Wegen verbunden. Die beabsichtigte Waschpermanenz der Duftstoffe in der Faser hat sich allerdings nicht bestätigt. Im feuchten Zustand quillt die Lyocellfaser auf. Dies führt zu einer vereinfachten Freisetzung der Duftstoffe aus der Faser und unterstützt das Eindringen waschaktiver Substanzen in die Faserstruktur. Dadurch werden sowohl leichtflüchtige als auch schwerflüchtige Duftstoffe beim Waschen ausgetragen.

Insgesamt konnte durch das Vorhaben eine Lösung zur Einbindung von leichtflüchtigen Verbindungen wie Duftstoffen in textile Erzeugnisse erarbeitet werden. Gegenüber bekannten Verfahren bietet es einige Vorteile. Die geschilderten Grenzen zeigen allerdings, dass auch diese Lösung die Erwartungen an eine permanente und waschstabile Duftspeicherung und Freisetzung nicht vollständig erfüllen kann.



Die gewonnenen Erfahrungen zur Speicherung von leichtflüchtigen Substanzen wie Duftstoffe in Lyocellformkörpern mit Paraffinkernen sind von großer Bedeutung. So sind zahlreiche nichttextile Anwendungen derartiger Formkörper denkbar in denen zwar die Speicherung und langsame Freisetzung aber nicht die Waschpermanenz im Vordergrund steht. Dies ist vor allem in der Kosmetikindustrie, bei Hygieneprodukten und bei Reinigungs- und Pflegeprodukten relevant. Dabei ist von Vorteil, dass das erarbeitete Verfahren zur Einbringung von Duftstoffen in Lyocellprodukte nicht auf Fasern oder Stapelfasern beschränkt ist. Es können ohne Änderung der Zusammensetzung und Mischtechnik Fibride, Beats, Bosten oder Folien hergestellt werden. Dabei können Fibride - also feinste Faserpartikel mit zellstoffähnlicher Gestalt – in Hygieneprodukten und Kosmetik eingesetzt werden. Beats und Borsten eignen sich als Speicher für Duftstoffe in Reinigungsprodukten oder für Produkte zur direkten Beduftung von Räumen. Folien mit langsamer Freisetzung Duftstoffen oder Aromastoffen sind eine weitere Möglichkeit. Allen Ideen ist gemein, dass es sich um einen biologisch abbaubaren Speicher handelt.

Ziel der Ergebnisverwertung ist demnach die Suche nach Anwendungen in denen die entwickelte Speicherung in Celluloseprodukten Vorteile bringt und auch die Produktion von kleinen Mengen derartiger Produkte aus betriebswirtschaftlicher Sicht lohnt. Zu diesem Zweck stellt die Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil- und Kunststoffe mbH (OMPG) die erhaltenen Ergebnisse und Muster auf Messen und im direkten Kundenkontakt vor. Die OMPG ist in der Lage die gewonnen Ergebnisse des TITK direkt zur Produktion von Kleinmengen und Mustern zu verwenden und zu vermarkten. Weiterhin kann die OMPG mit Hilfe der Forschungskapazitäten des TITK die Speicherung von leichtflüchtigen Substanzen in Cellulosematerialien nach Vorgabe von Kunden oder nach Marktanforderungen weiterentwickeln. Aus wirtschaftlicher Sicht entstehen für das TITK auf diese Weise in den Folgejahren vor allem Einnahmen durch Forschungsaufträge und Aufträge zur Materialentwicklung. Langfristig ergeben sich für das TITK Einnahmen durch Lizenzvereinbarungen bei der Vermarktung von Lyocellfunktionsprodukten die hier ursprünglich entwickelt wurden. Diese Vorgehensweise hat sich bei anderen Lyocellfunktionsprodukten in der Vergangenheit bewährt. Eine Aussage zu zukünftigen wirtschaftlichen Effekten bei den vermarktenden Unternehmen und Dritten ist in diesem Fall nicht absehbar. Die geplante Vermarktung im

textilen Bereich hat sich auf Grund der Grenzen des Verfahrens als Nachteilig herausgestellt, so dass die Verwertung in alternativen Märkten in den Vordergrund rückt. Die in der Vergangenheit erworbenen Erfahrungen zu wirtschaftlichen Effekten bei der Vermarktung von Lyocellfunktionsfasern in der Textilindustrie können hier nicht herangezogen werden.

#### **5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept**

Vor allem die von Beginn an geplante Marketing- und Vertriebskonzeption über die Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil- und Kunststoffe mbH (OMPG) stellt den richtigen Weg dar. Dieses Unternehmen ist in der Lage auch kleinere Mengen herzustellen und zu vermarkten, sowie Muster und Demonstratoren zu fertigen. Eine direkte Übertragung der neuen Lyocellfunktionsfaser an Lyocell-Hersteller ist auf Grund der nötigen Investitionen zur Anpassung der Technologie bei Unsicherheiten der Marktsituation nicht möglich.

Die geplante längere Induktionszeit nach Projektende, in der die OMPG diese neuen Funktionsfasern herstellt und vermarktet, ist sinnvoll. Neu gegenüber dem ursprünglichen Vermarktungskonzept ist die Suche nach möglichen Anwendungen und Produkten außerhalb der klassischen textilen Nutzung der Lyocellfunktionsfasern. Dies soll den in Abschnitt 4 dargestellten Widerspruch zwischen dem Massenprodukt Lyocell und dem kleinteiligen und sehr individuellen Produkten mit Duftstoffen auflösen.

#### **6. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse**

Zu den erworbenen Ergebnissen des Vorhabens sind zunächst keine weiteren Schutzrechte anzumelden. Die untersuchte Einbindung von lipophilen Substanzen, hier von lipophilen Duftstoffen oder Duftölen, in eine Paraffinmatrix ist Grundsätzlich bereits Teil bestehender Schutzrechte (WO2009062657 – beinhaltet Geruchsstoffe aller Art). Dies schließt aber nicht aus, dass in der Folge dieses Projektes neue Schutzrechte notwendig werden. Dies gilt vor allem dann, wenn bei einer zukünftigen Vermarktung dieser Idee durch das TITK oder andere Unternehmen deutliche Vorteile gegenüber bestehenden Systemen zur Speicherung von Duftstoffen gezeigt werden können. Das

Vorhaben liefert somit die technologische Basis für schutzrechtsfähige innovative Produkte.

### **7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen**

Die Ergebnisse dieses Vorhabens wurden bisher durch das TITK und die OMPG in Form von Posterpräsentationen und durch Ausstellung von Demonstratoren auf verschiedenen Messen und Tagungen vorgestellt. Dazu zählen unter anderem die Chemiefasertagung MFC in Dornbirn 2013 und die Hannover Messe 2013.

Weiterhin wurden die Ergebnisse den Mitgliedern des TITK, insbesondere dem wissenschaftlichen Beirat des TITK in einem Vortrag vorgestellt.

Die entwickelte Lyocellfaser mit gespeicherten Duftstoffen oder Duftölen wird weiterhin auf der Internetseite des TITK vorgestellt. Hier ist sie Teil der Vielzahl an Lyocellfunktionsfasern welche bisher entweder kommerziell Verfügbar sind oder in Zusammenarbeit mit dem TITK zu neuen Produkten weiterentwickelt werden können.

Die Projektergebnisse werden zukünftig noch auf geplanten Messen vorgestellt (Poster und Produktmuster), auf denen das TITK oder die OMPG als Einzelausteller oder auf Gemeinschaftsständen auftreten.